



Preparación y caracterización de sistemas Au/MO₂ (M = Zr, Ce) para la oxidación de glicerina

Johannys José Ochoa Quintero

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Área Curricular de Química
Barranquilla, Colombia
2012

Preparación y caracterización de sistemas Au/MO₂ (M = Zr, Ce) para la oxidación de glicerina

Johannys José Ochoa Quintero

Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de:
Magíster en Ciencias – Química

Director:

Profesor Jesús Sigifredo Valencia Ríos, Dr. Sc.
Departamento de Química
Universidad Nacional de Colombia

Línea de Investigación:

Ciencia de materiales

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Catálisis Heterogénea, Aplicaciones Fisicoquímicas del Estado Sólido (AFES)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Área Curricular de Química
Barranquilla, Colombia

2012

A mis tres margaritas: Simena, Sofía y Lucía

Resumen

La presente tesis de maestría se enfoca a la preparación de sistemas Au/MO_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}$), a la determinación de sus propiedades estructurales, texturales y superficiales y a la aplicación de estos sistemas como catalizadores en la oxidación selectiva de glicerina.

Los sistemas materiales Au/MO_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}$) se obtuvieron por impregnación incipiente de soportes basados en óxido de cerio (IV) u óxido de circonio (IV) de altas áreas específicas. Estos soportes se prepararon por tratamiento hidrotérmico de óxidos hidratados del metal a partir de una disolución de nitrato del metal, ajustada con amoníaco. El sistema ácido acrílico-glucosa demostró ser un efectivo agente promotor de mesoporosidad y áreas específicas extensas en la síntesis hidrotérmicas de los soportes basados en los óxidos metálicos y CeO_2 . Los soportes basados en los óxidos metálicos ZrO_2 y CeO_2 , exhiben áreas superficiales entre 142 y $203 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y tamaños de poros comprendido entre $3,4$ y $3,7 \text{ nm}$. Estos materiales están conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea, con tamaños que oscilan entre los 5 y 10 nm para el óxido de cerio (IV) y entre 8 y 15 nm para el óxido de circonio (IV). De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone que la reacción de nitratos de circonio y de cerio con ácido acrílico y la adición subsiguiente de glucosa bajo condiciones básicas con amoníaco en disolución, generan especies de acrilatos a lo largo del proceso que promueven la formación de compuestos de coordinación, que no solo evitaban la presencia de especies insolubles sino que crearon las condiciones propicias para la obtención de un sólido homogéneo, de textura rugosa y con evidencia de porosidad, situación que determina la notable aplicabilidad de los materiales como soporte catalítico en reacciones de importancia en la catálisis heterogénea.

Por otro lado, la impregnación incipiente con disoluciones acuosas de oro coloidal seguido por calcinación bajo una atmósfera reductiva de H_2 , demostró ser un método práctico para la deposición de la fase activa en la superficie de los soportes, en forma de partículas de oro metálico de dimensiones nanométricas bien dispersas. Este resultado demuestra que los sistemas materiales Au/MO_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}$) reúnen características texturales y superficiales superiores a las informadas en publicaciones científicas relacionadas con el ámbito la oxidación selectiva.

va de alcoholes y glicoles promovida por catalizadores sólidos, lo que permite inferir que los Au/MO₂ (M = Zr, Ce) preparados son materiales con potenciales usos en este proceso.

Palabras clave: oro, CeO₂, ZrO₂, catalizadores soportados, síntesis hidrotérmica, impregnación incipiente.

Abstract

This thesis focuses on the preparation and determination of structural, surface and textural properties of material systems Au/MO₂ (M = Zr, Ce) in order to apply them as catalysts in selective oxidation of alcohols and glycols. The acrylic acid-glucose system proved to be an effective mesoporosity and high surface areas promoter in the hydrothermal synthesis of supports based on metal oxides ZrO₂ and CeO₂. Supports based on ZrO₂ and CeO₂ exhibit surface areas between 142 and 203 m² g⁻¹ and average pore sizes between 3,4 to 3,7 nm. These materials are composed of irregular aggregates of multiparticulate, heterogeneously distributed, with particulate sizes ranging between 5 and 10 nm for cerium oxide (IV) and between 8 and 15 nm for zirconium (IV). According to the results, we propose that the reaction of zirconium nitrate or cerium nitrate with acrylic acid to acrylate species to coordination compounds that creates the conditions for obtaining a homogeneous solid, rough-textured and with evidence of porosity.

On the other hand, the incipient impregnation of supports with aqueous solutions of colloidal gold, followed by calcination under a reductive atmosphere of H₂, proved a practical method for the deposition of the active phase on the surface of the supports in the form of well-dispersed nanoparticles of gold. This result shows that Au/MO₂ (M = Zr, Ce) material systems have textural and surface characteristics superior to those reported in papers related to the field of selective oxidation of alcohols and glycols driven by solid catalysts, which can be inferred that the Au/MO₂ (M = Zr, Ce) are prepared materials with potential applications

in this process.

Keywords: Gold, CeO_2 , ZrO_2 , Supported Catalyst, Hydrothermal Synthesis, and Incipient Impregnation.

Contenido

Resumen	VII
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	1
1. Introducción	2
2. Marco teórico	5
2.1. Generalidades	5
2.1.1. Propiedades físicas y químicas de la glicerina	8
2.1.2. Aplicaciones comerciales tradicionales	11
2.2. Oxidación selectiva de glicerina	12
2.2.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos de la oxidación aeróbica del enlace C–OH	15
2.3. Catalizadores metálicos basados en oro	17
2.3.1. Actividad catalítica del oro	19
2.3.2. Oro en catálisis heterogénea	20
2.3.3. Síntesis <i>in situ</i> de nanopartículas de oro	21
3. Metodología experimental	25
3.1. Método de síntesis	25
3.1.1. Reactivos de partida	26
3.1.2. Síntesis de los soportes basados en CeO ₂ y ZrO ₂	27
3.1.3. Síntesis de los sistemas Au/MO ₂ (M = Ce y Zr)	28
3.2. Caracterización de los materiales	29
3.2.1. Análisis térmico	30
3.2.2. Adsorción de N ₂	30
3.2.3. Difracción de rayos X en polvo (DRX)	31
3.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	32
4. Resultados y discusión	34
4.1. Preparación de los materiales	34
4.2. Termogravimetría	38
4.3. Difracción de rayos X	41
4.4. Microscopia electrónica de transmisión	47

4.5. Estudio de la isoterma de adsorción de N_2	48
5. Conclusiones y recomendaciones	51
5.1. Conclusiones	51
5.2. Recomendaciones	52

Lista de figuras

2-1.	Transesterificación de triglicéridos.	7
2-2.	Modelo molecular de la glicerina.	9
2-3.	Conformeros energéticamente estables de la glicerina en fase acuosa	10
2-4.	Mercado de la glicerina (volúmenes y usos industriales)	12
2-5.	Productos de oxidación de glicerina relacionados al grupo hidroxilo unido a carbono primario.	13
2-6.	Productos de oxidación de glicerina relacionados al grupo hidroxilo unido a carbono secundario.	14
2-7.	Esquema de orbitales moleculares para el estado fundamental de O_2	16
2-8.	Posibles rutas de reacción en la oxidación de alcoholes.	17
2-9.	Número de publicaciones y patentes en los últimos años en campos de aplicación de nanopartículas de oro.	18
2-10.	Variación en el color de la disolución coloidal de oro con el tamaño de partícula.	24
4-1.	Variación en la concentración de complejos de Ce(IV) con el pH	35
4-2.	Variación en la concentración de complejos de Zr con el pH	37
4-3.	TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en CeO_2	38
4-4.	TGA y DTA para el sólido precursor del soporte basado en CeO_2	39
4-5.	TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en ZrO_2	40
4-6.	TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en	41
4-7.	Patrón de difracción de rayos X de el soporte basado en CeO_2	42
4-8.	Patrón de difracción de rayos X de los sólidos basado en Au/CeO_2	43
4-9.	Celda unitaria del soporte basado en CeO_2	44
4-10.	Gráficas de Williamson-Hall para (a) soporte basado en CeO_2 , (b) catalizador Au/CeO_2 con carga de 0,1 % y (c) catalizador de Au/CeO_2 con cargar del 0,5 %.	45
4-11.	Patrón de difracción de rayos X de el soporte basado en ZrO_2	46
4-12.	Micrografía electrónica de transmisión para el soporte basado en CeO_2	47
4-13.	Micrografía electrónica de transmisión para el soporte basado en ZrO_2	48
4-14.	Isoterma de adsorción de N_2 para el soporte basado en CeO_2	49
4-15.	Isoterma de adsorción de N_2 para el soporte basado en ZrO_2	50

Lista de tablas

2-1.	Algunas propiedades fisicoquímicas de la glicerina.	10
3-1.	Naturaleza, marca y pureza de los reactivos usados en la síntesis de CeO_2 y ZrO_2	26
3-2.	Composición de los sistemas Au/MO_2 ($\text{M} = \text{Ce}$ y Zr) sintetizados	28
4-1.	Parámetros de red obtenidos por refinamiento de la celda unitaria	43
4-2.	Tamaño de dominio coherente.	44
4-3.	Parámetros de textura para los soportes de $[\text{CeO}_2]$	50

1 Introducción

El aumento progresivo en la generación de sustancias nocivas que se producen como consecuencia de la combustión de combustible fósiles, junto con la incertidumbre y volatilidad de los precios del petróleo en los mercados internacionales, han incrementado en la industria química la necesidad de desarrollar nuevas rutas de síntesis basadas en materias primas renovables. En este contexto, la utilización de sustancias generadas como residuos en procesos industriales constituye una buena oportunidad para disminuir la dependencia de materias primas fósiles; así, dada su amplia disponibilidad, la glicerina constituye un importante candidato para este fin al tiempo que reúne propiedades específicas muy adecuadas para transformarse en “*building blocks*” para síntesis química y petroquímica. Dicha sustancia, es un producto secundario de importantes procesos industriales tales como la producción de biodiesel y la generación de energía en centrales termoeléctricas. Si bien es cierto en la actualidad la utilización de la glicerina se ha centrado en el sector de la generación de energía (obtención de éteres butílicos, craqueo de hidrocarburos y reformado de hidrógeno), para favorecer el uso de fuentes energéticas competitivas con los combustibles fósiles, es en el sector de los productos químicos (hidrogenólisis, deshidratación de acroleína, transesterificación y la oxidación catalítica), donde se ha generado el mayor impacto en la utilización de esta materia prima, dada la gran variedad de potenciales aplicaciones de interés industrial. En este sentido, dentro de los proyectos encaminados hacia la obtención de productos químicos de alto valor agregado y que permitan una mayor rentabilidad en la producción de biodiesel entre otros, se han creado alrededor del mundo diversas redes temáticas dedicadas al aprovechamiento de la glicerina (RAG's), cuyo objetivo principal se ha centrado en el desarrollo e implementa-

ción de variadas metodologías que permitan hacer un uso adecuado del glicerol, de las cuales las más viables, simples y económicas están relacionadas con la oxidación catalítica de esta sustancia. De esta forma, la mayoría de los productos derivados de la oxidación catalítica de la glicerina se ha convertido en materia de extensas investigaciones. La complejidad de los productos de la oxidación catalítica de la glicerina, requiere la combinación de un cuidadoso control en la selectividad de las reacciones involucradas, así como la escogencia de un catalizador apropiado que posibilite modelar las diferentes condiciones de reacción. Bajo este panorama, el desarrollo de catalizadores soportados basados en metales nobles ofrecen una enorme posibilidad en la obtención de derivados oxigenados; de esta forma, los catalizadores basados en nanopartículas de oro, platino y paladio han sido investigados recientemente para la oxidación de la glicerina en fase líquida y acuosa. Sin embargo, la búsqueda de materiales de soporte alternativos al grafito o al carbón activado que permitan el desarrollo de este tipo de reacciones, sin la utilización de grandes cargas de catalizador ($>1\%$), la condensación de productos en la superficie del mismo [10], y la posibilidad de empleo en intervalos de temperatura más amplios que permitan su utilización en un mayor número de reacciones, se ha visto restringida al empleo de unos pocos óxidos metálicos (Al_2O_3 y TiO_2), los cuales, si bien han provisto resultados satisfactorios presentan algunas desventajas relacionadas con la baja actividad que puede aportar el material de soporte junto con algunos efectos relacionados con la desactivación del catalizador por envejecimiento a altas temperaturas y la potencial encapsulación del metal activo según lo establecido por Graham [13]. De esta forma, en la última década la investigación en este campo se ha centrado en el estudio de materiales de soporte alternativos como los óxidos de cerio y circonio (CeO_2 , ZrO_2), los cuales pueden propiciar reacciones de oxidación-reducción como en el caso del cerio y vacancias de oxígeno que favorecen la actividad catalítica del metal soportado y que además puedan ser obtenidos por rutas de química húmeda, con el propósito de tener un control exhaustivo sobre la composición y distribución del catalizador, favoreciendo la obtención de materiales nanoestructurados, y permita disminuir los costos de producción de los mismos. En concordancia con lo anterior el presente trabajo propone la síntesis, caracterización y evaluación catalítica en fase condensada, de catalizadores metálicos de oro y platino soportados sobre óxidos de

cerio y circonio (ZrO₂ y CeO₂), para su aplicación en procesos de oxidación de glicerina. Para tal propósito, la ruta de síntesis por métodos de tipo hidrotérmico y de polimerización combustión permitirán un adecuado control en la composición, la morfología y el tamaño de partícula, facilitando la obtención de ciertas características superficiales en los respectivos soportes, así como la implementación de métodos de impregnación incipiente y de inmovilización del catalizador metálico que permitan una adecuada modulación en la concentración final de catalizador en las cerámicas.

2 Marco teórico

2.1. Generalidades

En la primera década de este siglo, las tendencias energéticas mundiales seguían un rumbo poco alentador, caracterizado por: un repunte en la demanda mundial de energía primaria con un notable 5 % en 2010, el cual catapultó las emisiones de CO₂ a 30,4 Gt en 2010; un derroche de combustible fósiles fomentado por subvenciones que sumaban los 400000 millones de dólares (USD); un número elevado de personas sin acceso a la electricidad equivalente al 20 % de la población mundial; y un aumento en el uso intensivo de la energía a nivel mundial, pese a la prioridad otorgada en numerosos países a la mejora de la eficiencia energética [1]. Actualmente, tales tendencias están cambiando a causa del resurgimiento de la producción de petróleo y gas en Estados Unidos, de la retirada de energía nuclear en ciertos países, del rápido y continuo crecimiento de la utilización de las tecnologías eólica y solar, y de la propagación de la producción de gas no convencional globalmente. La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) sostiene que si se amplían e implementan nuevas iniciativas políticas en un esfuerzo conjunto por mejorar la eficiencia energética mundial, se podría estar ante un verdadero punto de inflexión [2].

Sin embargo, las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero están aumentando rápidamente y, en mayo de 2013, los niveles de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera superaron por primera vez en varios cientos de miles de años las 400 partes por millón. Consecuentemente, es probable que la elevación de la temperatura media mundial a largo plazo

oscile entre los 3,6 °C y los 5,3 °C (en comparación con niveles preindustriales) y que la mayor parte del aumento se registre en el presente siglo. Por tanto, el objetivo climático de limitar el calentamiento global a 2 °C se hace más difícil y costoso de conseguir. Para conservar una posibilidad realista de alcanzar el objetivo de los 2 °C, es necesario no consumir más de un tercio de las reservas probadas de combustibles fósiles antes de 2050. La energía se halla en el centro neurálgico de este desafío: el sector energético produce aproximadamente dos tercios de las emisiones de gases de efecto invernadero, puesto que más del 80 % del consumo mundial de energía se basa en combustibles fósiles [3]. El sector del transporte ya supone más de la mitad del consumo mundial de petróleo, y esta proporción no hará sino incrementarse: el número de automóviles se duplicará y alcanzará los 1700 millones, y la demanda de transporte de mercancías por carretera aumentará rápidamente. Este último medio de transporte es responsable de cerca del 40 % del aumento de la demanda mundial de petróleo, debido al consumo de petróleo en la producción de gasóleo, comúnmente denominado, diesel.

Consecuentemente, se debe impulsar el aprovechamiento de fuentes alternativas de materias primas, que permitan mitigar el cambio climático, provocado por las altas concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, y reducir el consumo de combustibles fósiles. Para Cherubini [4] la biomasa es una opción interesante, capaz de sustituir al petróleo como materia prima en la producción de combustibles y productos químicos de usos común.

La biomasa se define como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales [5].

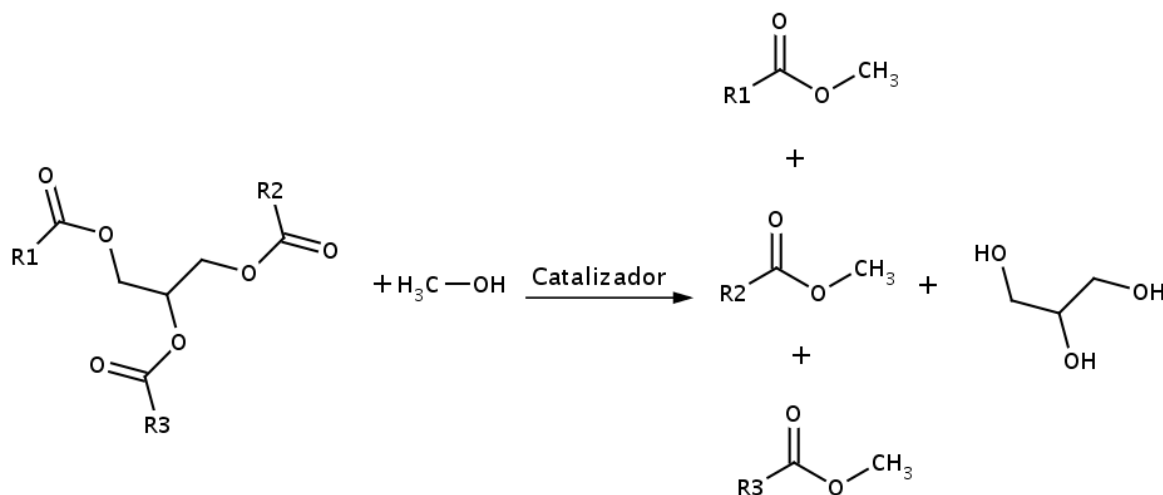
Entre los ejemplos más importantes están el aceite y los residuos biodegradables (*i.e.*, los troncos, las hojas, los racimos sin fruto, las cáscaras y fibras de los frutos) que se producen en el beneficio de la palma aceitera (*Elaeis guineensis*). La importancia de toda esa biomasa estriba en que, mediante la tecnología química apropiada, puede transformarse, sostenible y sustentablemente, en biocombustibles de primera y segunda generación, tales como: mezclas

líquidas o gaseosas de hidrocarburos, dihidrógeno, biometanol, bioetanol, alcoholes superiores y biodiesel [6].

Hoy en día, el biodiesel —producido a partir de aceites vegetales— y el bioetanol —obtenido por fermentación del azúcar de caña— dominan el mercado internacional de los biocombustibles [7]. En el futuro, este dominio se mantendrá, considerando que, no más en la Unión Europea, se visiona que para el 2030 un cuarto de los combustibles empleados en el transporte provendrán de los biocombustibles [8].

El biodiesel es una mezcla líquida de ésteres de ácidos grasos y alcoholes primarios de cadena corta, cuyas propiedades fisicoquímica lo ubican como el sustituto perfecto del gasóleo destilado del petróleo. La ruta más común para la producción de biodiesel es la transesterificación. Como se ilustra en la Figura 1-1, en esta reacción, un glicérido (*e.g.*, grasa o aceite) se pone en contacto con metanol u otro alcohol primario de cadena corta (*v.gr.*, etanol, propanol y butanol) en presencia de un catalizador básico, ácido o enzimático, para obtener la mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos que constituyen al biodiesel y, como subproducto, glicerina.

Figura 2-1: Transesterificación de triglicéridos.



La producción de biodiesel por esta vía presenta, entre otras, ciertas complicaciones relacionadas con el contenido de ácidos grasos libres o agua en la materia prima [9] y la acumulación

de glicerina [10].

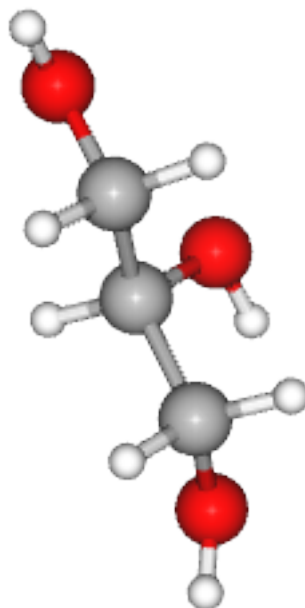
En lo concerniente a la acumulación de la glicerina, se ha establecido que se produce, aproximadamente, 1,0 kg de glicerina por cada 9,0 kg de alquil éster de ácido graso; razón por la cual la expansión de la producción de biodiesel está incrementando la oferta de glicerina y, en consecuencia, disminuyendo, notablemente, su precio internacional. A pesar que el biodiesel empieza a ser, financieramente competitivo frente a los combustibles derivados del petróleo, el crecimiento de su mercado está supeditado al precio de la glicerina. Ott, Bicker y Vogel [10] demostraron que los costos de producción del biodiesel son inversamente proporcionales al precio de la glicerina generada. Si bien en la actualidad la glicerina posee suficientes salidas comerciales, la creciente demanda por combustibles obtenidos a partir de fuentes renovables ya presenta considerables niveles de saturación del mercado de la glicerina, por lo que es especialmente relevante asegurar unas vías de salida de este producto. A nivel mundial, se estima según datos del *Institut Français du Pétrole* (IFP), que la producción mundial de esta sustancia llega a 1,0 millón de toneladas, de las cuales al menos unas 100000 toneladas provienen de los procesos asociados al biodiesel. Como conclusión las industrias relacionadas con la producción de glicerina se enfrenta a un reto de investigación y desarrollo de cara a tener una salida para la misma en caso que como es previsible su producción aumente de forma significativa en los próximos años; por ello, se estudian nuevas salidas y aplicaciones a este producto final, en las cuales esta sustancia pueda actuar como materia prima básica.

2.1.1. Propiedades físicas y químicas de la glicerina

La glicerina tiene una fórmula molecular C₃H₈O₃ y, según las recomendaciones de la IUPAC, recibe el nombre sistemático de propano-1,2,3-triol. Tal y como se indica en la figura 2-2, la estructura molecular de la glicerina posee tres grupos hidroxilos, —OH, cada uno de los cuales se une a un carbono saturado de una cadena abierta de tres miembros.

Gracias a la flexibilidad de su estructura y al carácter polar de los grupos hidroxilos que

Figura 2-2: Modelo molecular de la glicerina.



posee, la molécula de glicerina es capaz de formar puentes de hidrógenos intramoleculares e intermoleculares. Estos últimos son los responsables de los valores inusualmente altos de la viscosidad y el punto de ebullición de la glicerina, registrados en la Tabla 2-1. En fase líquida, cerca del 95 % de las moléculas de glicerina están conectadas a través de puentes de hidrógeno, formando una red bastante estable en un amplio intervalo de temperaturas [11].

La glicerina es infinitamente soluble en agua. En fase acuosa, la glicerina se estabiliza por una combinación de puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. El estudio de 126 conformeros posibles para la glicerina, por métodos *ab initio* basados en la teoría de orbitales moleculares y en la teoría funcional de la densidad, mostró que el conformero energéticamente estable en fase acuosa es aquel que, considerando la solvatación, posee dos puentes de hidrógeno intramoleculares [12]; este conformero se ilustra en la Figura 2-3.

Al igual que el agua, varios alcoholes de bajo peso molecular y glicoles, así como el fenol disuelven la glicerina en un intervalo infinito de concentraciones, pero con acetona y acetato de etilo como disolventes se obtienen disoluciones saturadas de glicerina por debajo del 10 %.

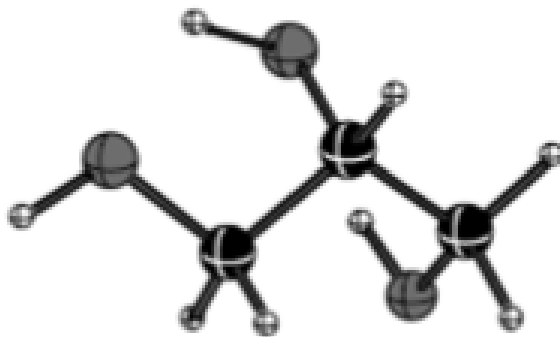
Tabla 2-1: Algunas propiedades fisicoquímicas de la glicerina.

Fórmula química	C ₃ H ₅ (OH) ₃
Masa molar	92,093 82 g mol ⁻¹
Densidad	1,261 g cm ⁻¹
Viscosidad	1,5 Pa s ⁻¹
Punto de fusión	18,2 °C
Punto de ebullición	290 °C
Aporte nutricional de energía	4,32 kcal g ⁻¹
<i>Flash point</i>	160 °C
Tensión superficial	64,00 mNm ⁻¹
Coefficiente de temperatura	-0,0598 mNmK ⁻¹

La glicerina es parcialmente insoluble en alcoholes superiores, ácidos grasos y haluros de alquilo y arilo, pero insoluble en hidrocarburos.

Varios estudios demuestran las ventajas que ofrece la glicerina [13] y sus mezclas con otros compuestos [14] como medio de reacción en síntesis orgánica y como disolvente en operaciones de separación. El uso de la glicerina como medio de reacción permite alcanzar altos rendimientos y facilita la extracción de los productos tal y como lo demuestran Wolfson y

Figura 2-3: Conformeramente energéticamente estables de la glicerina en fase acuosa



Plugy al realizar las reacciones de Heck y Suzuki usando catalizadores homogéneos y heterogéneos basados en paladio y, como disolvente, glicerina [15]; así como García-Marín utilizando con éxito derivados fluorados de glicerina como medio de reacción en la epoxidación de cicloocteno y ciclohexeno con peróxido de hidrógeno acuoso [16]. Por otro lado, se ha comprobado que el uso de glicerina como medio de reacción hace posible prescindir de catalizadores en ciertas reacciones; por ejemplo, Nemati *et al.* desarrollaron un método sencillo, eficiente y libre de catalizador para la síntesis de derivados 2,4,5-triaril and 1,2,4,5-tetraaril imidazol [17] en glicerina.

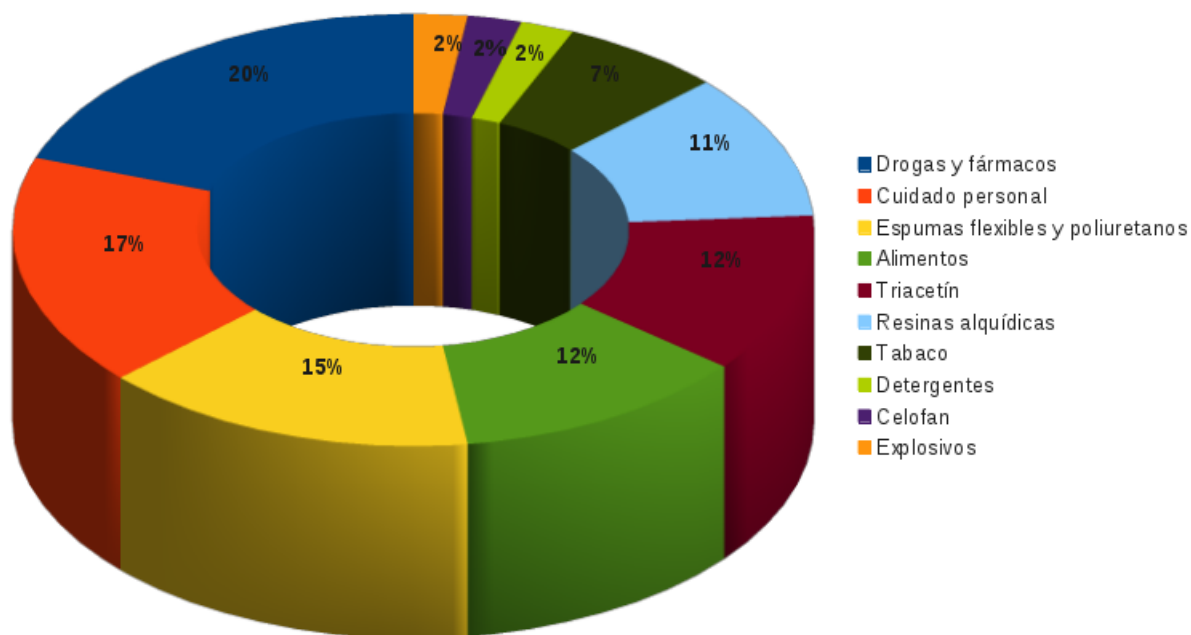
De igual forma, la glicerina se utiliza como uno de los monómeros en el desarrollo de nuevos polímeros [18, 19]. Grinstaff *et al.* [20] informaron acerca de la preparación de polímeros dendríticos compuestos de glicerina y ácido succínico para nuevas aplicaciones médicas; también se han publicado trabajos acerca de la poliesterificación catalizada por lipasas inmovilizadas de glicerina con ácido adípico, para la obtención de polímeros dendríticos de pesos moleculares moderados [21, 22]. Además, Gross *et al.* publicó recientemente sus estudios sobre el grado de ramificación en el polímero producto de la polimerización de glicerina con diácido oleico [23]. También, Amarasekara y Hawkins publicaron sus resultados de la oligomerización de ácido levulínico y glicerina [24].

2.1.2. Aplicaciones comerciales tradicionales

Las aplicaciones tradicionales de la glicerina directamente como aditivo o como material no procesado pueden variar drásticamente desde usos en el campo de los alimentos, el tabaco y medicinas hasta en la síntesis de explosivos, resinas alquídicas y poliuretanos, como se muestra en la Figura 2-4. Generalmente, la cantidad de glicerol utilizado en aplicaciones de tipo comercial puede oscilar alrededor de las 160000 toneladas anuales y se espera un crecimiento del 2,8 % tan sólo en este campo.

Como material sin procesar, el glicerol es también uno de los principales precursores en

Figura 2-4: Mercado de la glicerina (volúmenes y usos industriales)



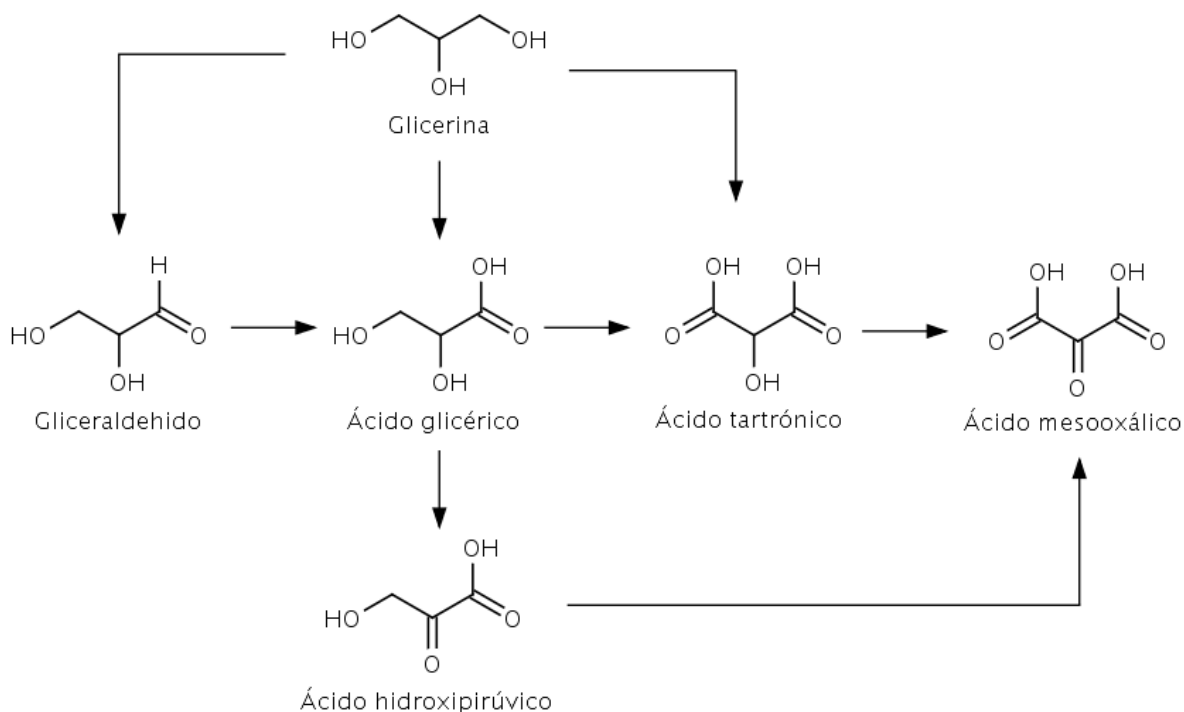
la síntesis de polioles y espumas; su uso también se ha extendido a la síntesis de resinas alquídicas y regenerador de celulosa así como plastificante que confiere suavidad, plasticidad y cierto grado de rugosidad en pinturas y recubrimientos antioxidantes. Sin embargo, debido al rápido descenso en el precio internacional de esta sustancia, este ha sido sustituido por otro tipo de polioles más rentables de amplio uso como endulzantes libres de azúcar como el sorbitol, manitol, y maltitol, lo cual incrementa aun más las reservas de glicerol en el mundo.

2.2. Oxidación selectiva de glicerina

Dentro de las distintas opciones de aplicación de la glicerina, se encuentra la oxidación selectiva hacia aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos relacionados al grupo hidroxilo unido a carbono primario (Figura 2-5) o al unido a carbono secundario (Figura 2-6). Entre los posibles productos sobresale dihidroxiacetona, una cetona empleada en la industria cosmética

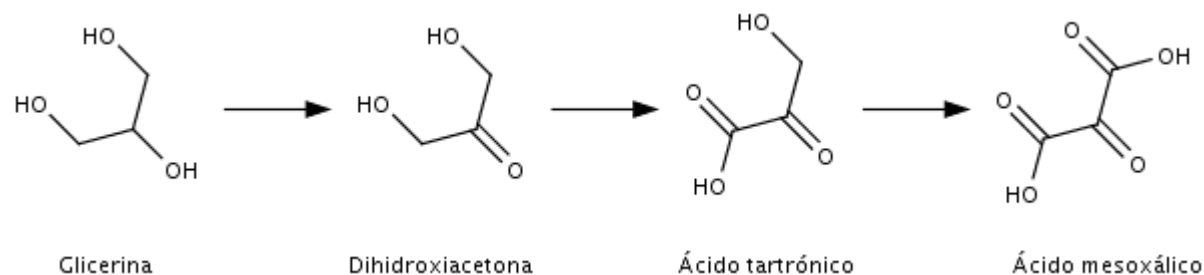
como componente activo en bronceadores y, junto con ácido hidroxipirúvico, como sintón en síntesis de D,L-serina; sobresale, además, ácido mesoxálico, el cual ha demostrado actividad biológica frente al VIH y; el ya mencionado ácido hidroxipirúvico, utilizado en la industria alimenticia como saborizante y promotor de la maduración de las frutas. A pesar de su alto potencial comercial, el desarrollo del mercado para estos compuestos químicos se halla limitado, debido a los elevados costos financieros y ambientales que implican su producción mediante la tecnología disponible actualmente [25].

Figura 2-5: Productos de oxidación de glicerina relacionados al grupo hidroxilo unido a carbono primario.



No obstante, algunos avances recientes en catálisis heterogénea permitirían superar tales limitaciones. Distintas investigaciones han demostrado que catalizadores soportados basados en metales nobles tales como platino, paladio [26–30] y, más recientemente, oro [31–38], promueven la reacción de oxidación en fase condensada de glicerina con aire hacia ácido glicérico, hidroxiacetona, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico, y ácido meso-oxálico. Ba-

Figura 2-6: Productos de oxidación de glicerina relacionados al grupo hidroxilo unido a carbono secundario.



jo estas condiciones de operación se reducirían costos de producción y el impacto sobre el medio ambiente sería mínimo.

La aplicación de dicha tecnología depende de la capacidad para controlar la selectividad hacia el producto deseado y prevenir la sobre-oxidación. Patri y Rossi [39] demostraron que un catalizador de oro es más selectivo en la oxidación catalítica de glicoles en fase condensada que catalizadores de platino o paladio. Además, cuando el oro se deposita sobre un soporte, se obtienen incrementos significativos en actividad y estabilidad. Los soportes sobre los cuales se ha depositado el oro y otros metales para constituir catalizadores que promuevan la oxidación de glicerina en fase condensada son, mayoritariamente, carbón activado [30,32,33,36,40,41], grafito [31] y, escasamente, óxidos metálicos [35,37]. Recientemente, Luque *et al.* [29] utilizó Starbon[®], (*i.e.*, sólido ácido basados en polisacáridos) como soporte en catalizadores de paladio.

Carrettin *et al.* [31] efectuaron la oxidación de glicerina catalizada por oro soportado sobre carbón activado o grafito al 1 % en carga, en un autoclave bajo atmósfera de oxígeno a 6 bar sin control de pH, obteniendo una selectividad hacia ácido glicérico del 100 % y una conversión de glicerina del 56 %; cuando la relación molar de glicerina: metal se ajustó a 214, el rendimiento alcanzó su valor más alto (84 %) bajo las mismas condiciones de reacción. Porta y Prati [42] obtubieron un rendimiento mayor (92 %), llevando a cabo la reacción sobre un catalizador de oro soportado sobre carbón al 1 % en carga, preparado por el método citrato,

bajo una atmósfera de oxígeno a 3 bar, manteniendo una relación molar glicerina : Au = 500 y una relación molar glicerina : NaOH = 4,0; el pH fue variable.

2.2.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos de la oxidación aeróbica del enlace C–OH

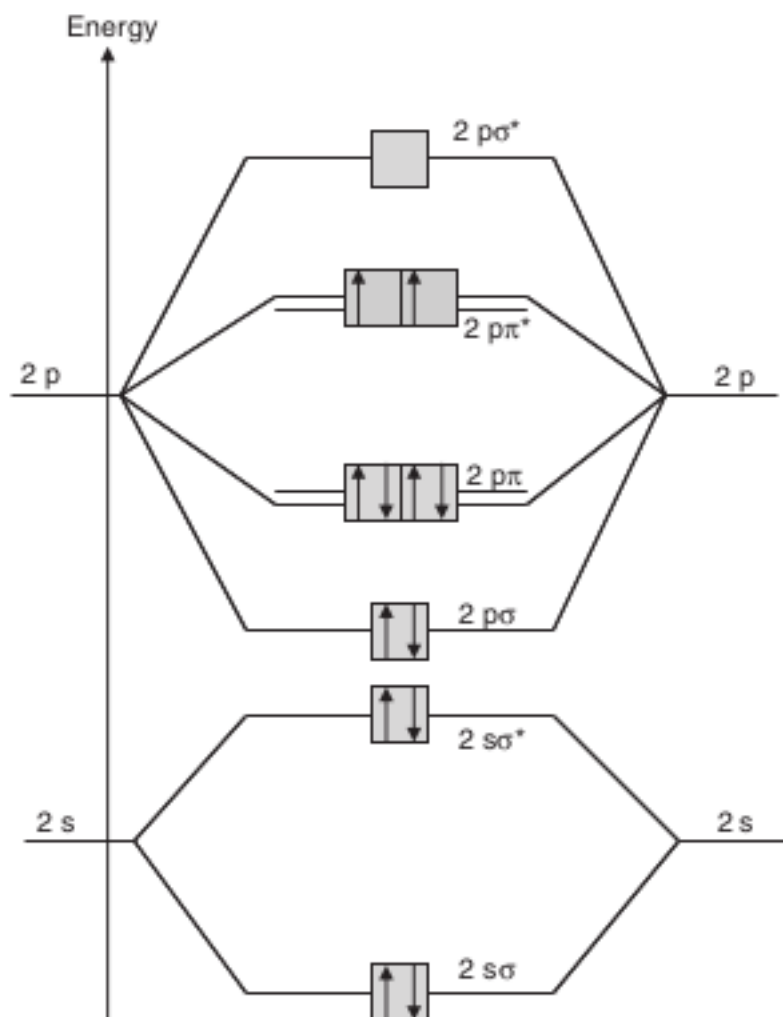
Desde el punto de vista termodinámico el oxígeno molecular puede ser considerado como una molécula que reacciona de forma altamente exotérmica con los compuestos orgánicos. Sin embargo, la activación del oxígeno es de importancia fundamental en la oxidación selectiva, de hecho la mayoría de las moléculas orgánicas son estables en presencia de oxígeno debido a la alta energía de activación. La estabilidad de las moléculas orgánicas hacia el oxígeno es propiamente un proceso de tipo cinético. El oxígeno molecular se caracteriza por su carácter paramagnético y electrofílico, el cual puede ser interpretado en términos de la teoría de orbitales moleculares de su estado fundamental como se indica en la Figura 2-7.

Como radical, el oxígeno puede reaccionar fácilmente con otras especies de tipo paramagnético y como electrófilo, puede formar complejos transportadores de carga que pueden ser reducidos fácilmente mediante la aceptación de electrones en los orbitales de mayor energía como se muestra en la Figura .

La primera etapa de la reacción, es la promoción del sustrato orgánico al estado superior del triplete, y el segundo consiste del proceso denominado de activación de la molécula de oxígeno. El último puede ser alcanzado mediante un proceso de promoción inducido por una fuente de luz a un estado de singlete. El enlace $M-O_2$ generado produce suficiente energía para superar la barrera energética de la orbital-espín, mientras que la energía de acoplamiento espín-orbital en el complejo metal-oxígeno molecular reduce la barrera cinética de cambio de giro del espín.

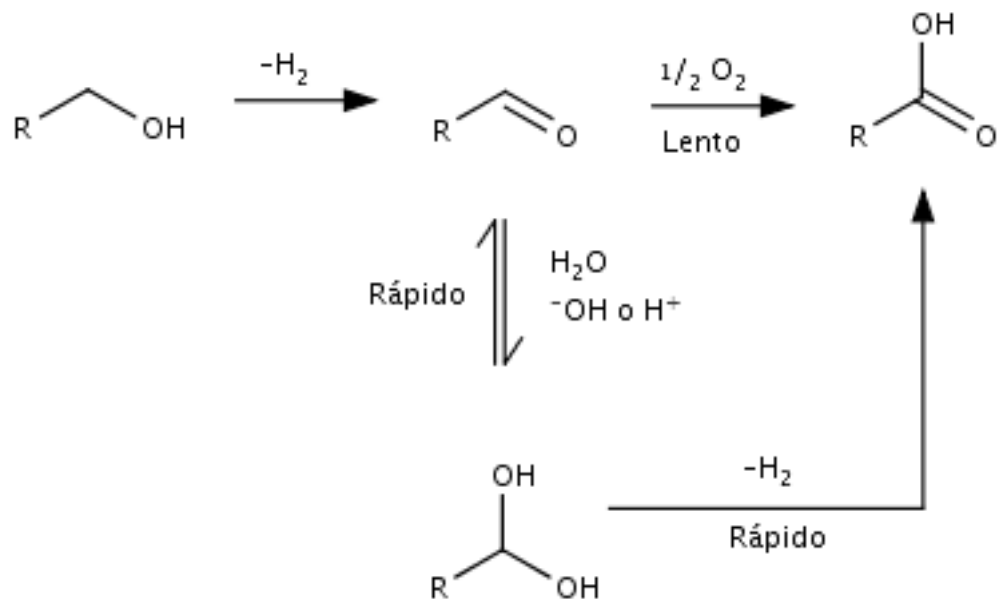
El oxígeno molecular y la molécula hidroxilada pueden ser activadas sobre una superficie catalítica sólida, produciendo un proceso de deshidrogenación que conduce a la obtención de

Figura 2-7: Esquema de orbitales moleculares para el estado fundamental de O₂.



diferentes especies carbonílicas. El proceso requiere temperaturas comprendidas entre 60 °C y 80 °C, y los intermediarios carbonílicos se comportan como especies cinéticamente inertes o que pueden ser oxidadas dependiendo de las condiciones. Mientras en ausencia de agua el oxígeno ataca el carbono carbonílico en un proceso lento, el derivado diol de la adición de agua experimenta una fácil deshidrogenación como se muestra en la Figura 2-8. La hidratación del aldehído intermediario es crucial para la generación de especies carboxiladas. En consecuencia, la selectividad puede estar dirigida hacia carboxilatos en solución acuosa con un álcali como catalizador de la hidratación, mientras que en medios orgánicos o condiciones

Figura 2-8: Posibles rutas de reacción en la oxidación de alcoholes.



sin el uso de disolvente, las especies carbonílicas son los principales productos.

2.3. Catalizadores metálicos basados en oro

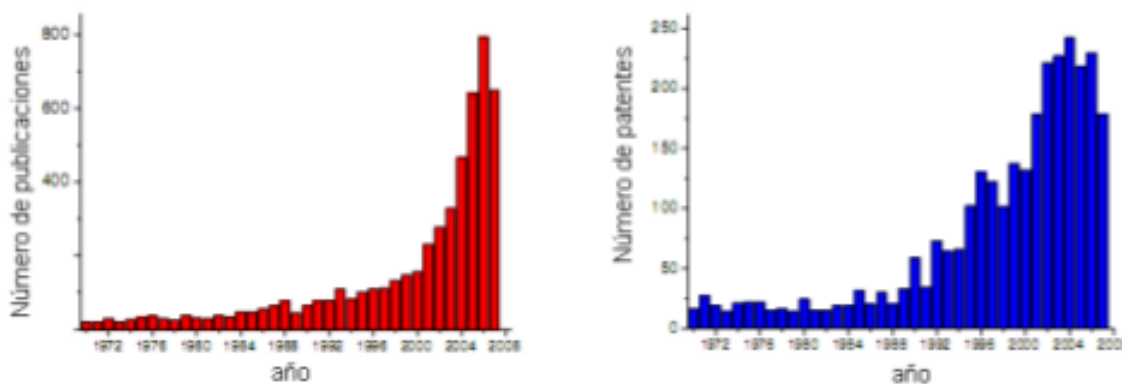
El oro, Au ($Z = 79$), es un metal escaso en la corteza terrestre —*i.e.*, ocupa el puesto 75 en orden de abundancia— que se encuentra nativo y es muy disperso. No obstante, se cuenta entre los primeros elementos conocidos por el hombre, tal y como lo evidencian los hallazgos de ornamentos de oro en tumbas egipcias con inscripciones que datan del año 4600 A.P. [43]. A pesar de lo anterior, pasó mucho tiempo para que los químicos se dieran cuenta que podía tener interesantes aplicaciones en su campo, dado que era considerado químicamente inactivo frente al aire, calor, humedad y la mayoría de los disolventes.

Sin lugar a dudas, la primera prueba de las bondades del oro como catalizador fue dada por Dulong y Thenard en 1823, quienes encontraron que el oro estaba entre los metales que catalizaban la descomposición de amoníaco; este trabajo ayudó a J.J. Berzelius a desarrollar

la idea de la *acción catalítica*. Antes de 1960, el número de artículos científicos alusivos al uso del oro como fase activa en catálisis heterogénea era muy escaso, y coincidían en afirmar que la actividad catalítica del oro era muy baja, lo cual puede explicarse al constatar que el metal era usado en forma de alambres, laminas o polvos de dimensiones relativamente grandes. A finales de 1977 no menos de 655 publicaciones, entre artículos científicos y patentes, demostraban que el oro, sus aleaciones y compuestos pueden emplearse como fase activa en reacciones químicas tales como hidrogenación, deshidrogenación, halogenación, oxidación y deshidrogenación oxidativa, entre otras [44].

No obstante, el trabajo de Haruta *et al.* en 1987 se toma como primer referente en la catálisis heterogénea con nanopartículas de oro; ellos prepararon catalizadores basados en oro y óxidos de hierro, cobalto y níquel que usaron exitosamente en la oxidación de CO a bajas temperaturas [45]. Desde entonces, hubo un aumento continuo en el número de publicaciones que se aceleró significativamente a principios del siglo XXI, tal y como se ilustra en la Figura 2-10.

Figura 2-9: Número de publicaciones y patentes en los últimos años en campos de aplicación de nanopartículas de oro.



La utilización de oro como fase activa presenta ventajas comparadas con los catalizadores comúnmente usados, es activo a bajas temperaturas hacia los grupos de enlace C-O y C-H, y en general hacia compuestos de moléculas alifáticas hidroxiladas [46, 47], permitiendo obtener alta conversión a condiciones fácilmente manejables [48, 49]. Sin embargo, se ha encontrado

que la actividad de los sistemas catalíticos que contienen oro presentan alta sensibilidad al método de preparación, a la naturaleza del soporte utilizado, a las condiciones de activación y principalmente al tamaño de partícula; de allí que la utilización de oro como fase activa involucre desarrollos y estudios de aplicación nanotecnológica en el campo de la catálisis, orientados a la obtención de materiales con las propiedades estructurales deseadas [50,51].

2.3.1. Actividad catalítica del oro

Desde que Haruta *et al.* informaron que el oro “ultra-fino” era extremadamente activo en la oxidación de CO, surge el interés por identificar aquellos factores que determinan la actividad catalítica de las partículas de oro con tamaños menores a 5 nm, que sus análogos masivos no presentaba previamente. En una primera aproximación, Haruta [45] analizó la adsorción de varias sustancias gaseosas sobre la superficie de oro, así como la actividad catalítica del metal, entre otras reacciones, en oxidaciones e hidrogenaciones, comparándolas con las de catalizadores basados en los metales del grupo 10 de la tabla periódica, concluyendo que la naturaleza catalítica del oro es controlada por el tamaño de las partículas de oro, la adecuada selección de los soportes y la arquitectura de la interacción metal – soporte. Bond y Thompson [52] a lo largo de su disertación acerca de la catálisis por oro enfatizan que el método de preparación, la selección del precursor de oro, la concentración de oro, el tamaño de partícula del oro y la elección del soporte son determinantes en la actividad catalítica de este metal. Más recientemente, Nieuwenhuys *et al.* [53] observó que el catalizador más activo en la oxidación de CO y la oxidación selectiva es aquel en que las partículas de oro presentan tamaños del orden de los 5 nm y estas se combinan con un soporte reducible y activamente catalítico basado en óxidos metálicos.

Heddle *et al.* [54] redujo el número de características que determinan el grado de actividad catalítica de las nanopartículas de oro en catálisis heterogénea a tres: el bajo número de coordinación, el tamaño y la arquitectura de la interfase metal-sólido. En lo concerniente al bajo número de coordinación Mills *et al.* [55] demostró a través de modelo teórico que

los clústeres de oro o las superficies rugosas muestran actividad catalítica cuando presentan átomos de oro aislados con bajo número de coordinación; en estos átomos el orbital ocupado de más alta energía (HOMO, por su sigla en inglés) está localizado y su densidad de carga aumenta considerablemente; hecho que favorece la transferencia de carga hacia el orbital π^* del O₂, induciéndolo a enlazarse con oro. El tamaño juega un papel preponderante con una tendencia general: la actividad catalítica aumenta cuando el tamaño de las partículas de oro disminuye. Esta tendencia no sorprende dado que únicamente los átomos superficiales están involucrados en la catálisis. Los clústeres más pequeños tienen mayor probabilidad de presentar una mayor proporción de átomos con bajo número de coordinación a través de sus bordes e imperfecciones. Además, clústeres con ciertos tamaños y formas parecen tener propiedades especiales. Generalmente, las nanopartículas de oro están soportadas en óxidos y la naturaleza y relevancia de la interfase entre los dos se ha investigado: el punto en el cual las nanopartículas de oro entra en contacto con el soporte sería el centro de la oxidación.

2.3.2. Oro en catálisis heterogénea

Son múltiples las reacciones para las cuales se ha encontrado que las nanopartículas de oro como fase activa presentan mayor actividad comparadas con las de los catalizadores normalmente utilizados. Entre ellas están la hidroclicloración de etileno [56], la producción de óxido de propileno [48, 49], la epoxidación de propileno [57, 58], la producción de peróxido de hidrógeno [59, 60], la obtención de ácido glucónico y metil glicolato a partir de glucosa [61], la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol [62], la producción de acetato de vinilo monómero (VAM) [63, 64], la epoxidación de olefinas [65], entre otras reacciones de isomerización, hidrogenólisis [66] e hidrogenación [67]. Sin embargo, las reacciones más estudiadas, debido a su importancia en la producción de energía a través de tecnologías limpias, control de emisiones contaminantes y aplicación en el proceso PROX (*preferential oxidation*), son la degradación de VOC's y NOx [68] reacción de WGS (*water gas shift reaction*) [69] y la oxidación de CO [70].

Es necesario resaltar que la contribución del oro en catálisis heterogénea está ligada a la actividad que presentan las partículas de tamaño nanométrico del metal, soportadas en distintos óxidos metálicos [71].

2.3.3. Síntesis *in situ* de nanopartículas de oro

Desde su introducción en 1951 [72], el método de Turkevich, junto al método de Brust-Schiffrin [73], son las rutas de preparación más populares para la síntesis *in situ* de nanopartículas de oro. En general, la síntesis *in situ* implica la formación de las nanopartículas esféricas o cuasi-esféricas de oro a partir de un precursor adecuado (*e.g.*, HAuCl_4 , AuCl_3 o AuCl_6) al reducirse química o biológicamente; Este proceso de reducción genera átomos de oro que actúan como centros de nucleación dando lugar a racimos atómicos (*clusters*, en la literatura en inglés) cuyo crecimiento continuará a medida que se mantenga el suministro de átomos.

Además del agente reductor (*e.g.*, borohidruros, aminoboranos, hidrazina, formaldehído, hidroxiamina, alcoholes saturados e insaturados, ácidos cítrico y oxálico, polioles, azúcares, peróxido de hidrógeno, sulfitos, monóxido de carbono, hidrógeno, acetileno y agentes reductores monoelectrónicos), se requiere de un agente estabilizante (*e.g.*, citrato sódico, ligandos basados en azufre, fósforo, nitrógeno y oxígeno, dendrimeros, polimeros y tensoactivos) [74].

Las rutas de síntesis frecuentemente usadas en la preparación de catalizadores de oro soportados sobre óxidos para la oxidación selectiva de alcoholes o glicoles, supone, principalmente, métodos de síntesis *in situ*.

Los catalizadores de oro sobre carbón se preparan, preferiblemente, por el método de impregnación húmeda de disoluciones coloidales de oro; este método se ha extendido a catalizadores de oro sobre óxidos metálicos [35,36]. Las disoluciones coloidales de oro son suspensiones de nanopartículas de oro en un disolvente —generalmente, agua. Estas disoluciones se obtienen por reducción en medio acuoso del ion complejo tetracloroaurato(III), AuCl_4^- con NaBH_4 , en

presencia de un estabilizante. El método consiste en impregnar un sólido poroso (soporte) con una disolución coloidal de oro recién preparada, bajo agitación vigorosa. En la preparación de catalizadores para la oxidación de alcoholes y glicoles se han usado como estabilizantes alcohol polivinílico (PVA), polivinilpirrolidina (PVP) y cloruro de tetrakis(hidroximetil) fosfonio (THPC) sobre soportes de Al₂O₃, TiO₂ o carbón activado, dando lugar a partículas con tamaños similares a los de la disolución inicial [75, 76].

Baatz *et al.* [77] prepararon catalizadores de oro soportado sobre alúmina por deposición-precipitación empleando hidróxido de sodio o úrea como agentes de precipitación. Indistintamente del agente de precipitación empleado, se obtuvieron catalizadores bastantes activos y estables para la oxidación de glucosa, sin embargo, sólo con el método de deposición – precipitación por úrea se logró controlar el contenido de oro, sin pérdidas alguna del metal noble. Los autores explicaron que cuando se utilizó úrea como agente de precipitación se verificó un mecanismo de impregnación, seguido por el intercambio por iones hidroxilo de los ligandos cloruro en los complejos de oro adsorbidos. En otro estudio, Baatz y Prüße [78] prepararon catalizadores soportados de oro por impregnación incipiente a partir de la disolución acuosa de ácido tetracloroaúrico y compararon sus propiedades con las de catalizadores preparados por deposición precipitación con úrea. La actividad de los catalizadores preparados por impregnación se asemejó a la de los obtenidos por deposición – precipitación. En ambos materiales, se registró una actividad muy alta a contenidos de oro relativamente bajos (0,1 % en masa); a medida que se aumentó la cantidad de oro, la actividad de los catalizadores disminuyó; por encima del 4 % en masa de oro, la actividad específica permaneció constante. Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión (TEM) ilustraron que los incrementos en la carga de oro, aumentaron el tamaño de partícula en ambos métodos. Recientemente, Baatz, Decker y Prüße [79] investigaron la influencia de complejos de oro presentes en la disolución del precursor de la fase activa bajo condiciones distintas de hidrólisis, sobre el desempeño de catalizadores de oro preparados por impregnación incipiente en la oxidación de glucosa en medio acuoso. La investigación arrojó que el catalizador preparado a partir de la disolución de ácido tetracloroaúrico acidificada con HCl (pH <0) tuvo la actividad más al-

ta; bajo estas condiciones de hidrólisis, el ion complejo tetracloroaurato AuCl_4^- fue la especie dominante. Los autores presupusieron que el HCl estabiliza al complejo tetracloaurato en la disolución del precursor de la fase activa, permitiendo que partículas de oro con diámetros entre 1 nm y 10 nm se dispersen uniformemente sobre el soporte de alúmina, una vez activado el catalizador por reducción con H_2 . Por otro lado, Dimitratos *et al.* [35] prepararon catalizadores Au/TiO₂ por el método de deposición de oro coloidal y compararon su desempeño en la oxidación de glicerina en fase líquida con respecto a catalizadores Au/TiO₂ preparados por deposición – precipitación por amoníaco, los cuales se activaron por reducción con NaBH_4 o por calcinación a 723 K. El catalizador de mejor desempeño se obtuvo por el método de deposición – precipitación y activación mediante reducción con NaBH_4 . La activación por reducción conllevó a la formación de partículas de oro con tamaños entre 2 nm y 5 nm, mientras que por calcinación se obtuvo una distribución de tamaños más amplia (5 nm a 25 nm). No obstante, los autores demostraron que con el incremento en el tamaño de las partículas de oro se suprime la sobre-oxidación, haciendo al proceso más selectivo; además, que el agente estabilizante (*e.g.*, PVA y THPC) empleado en la preparación por impregnación húmeda de disolución coloidal de oro, juega un papel determinante en la actividad del catalizador. Contrariamente, Demirel *et al.*, quienes compararon catalizadores AuCeO₂ preparados por deposición – precipitación con urea y por deposición de oro coloidal, hallaron que el catalizador preparado por deposición de oro coloidal se mostró más activo en la oxidación de glicerina en fase líquida. Los autores señalaron que a mayores tiempos de adsorción de las partículas de oro sobre el soporte, menor es la actividad del catalizador en la oxidación de glicerina, inclusive después de 72 h de inmovilización no se detectó actividad alguna; según investigaciones morfológicas, esto se debe a que las partículas de oro aumentan de tamaño por aglomeración en la media en que se extiende el tiempo de adsorción del oro coloidal sobre el soporte.

La formación de nanopartículas de oro puede verificarse fácilmente mediante el color de la dispersión coloidal de oro, el cual varía con el tamaño de la partícula, véase la Figura 2-10. Este fenómeno motivó a Mie [80] a aplicar la teoría general de la extinción de la luz al caso

de pequeñas partículas.

Figura 2-10: Variación en el color de la disolución coloidal de oro con el tamaño de partícula.



El espectro de absorción de muchas nanopartículas metálicas se caracteriza por una amplia banda de fuerte absorción que está ausente en el espectro de absorción de partículas de gran tamaño. Clásicamente, esta banda ancha tipo dipolo (plasmón de superficie o simplemente plasmón) se atribuye a una oscilación colectiva de los electrones de conducción en respuesta a una excitación óptica. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable de los colores llamativos de las dispersiones coloidales diluídas de nanopartículas de metales nobles, alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras. La teoría de Mie predice que por debajo de cierto tamaño menos que un décimo de la longitud de onda óptica, la posición y ancho de la banda debería de permanecer constante, independientemente del tamaño [80].

3 Metodología experimental

3.1. Método de síntesis

En el ámbito de la oxidación catalítica de glicoles por oro, se ha demostrado que los métodos de preparación del soporte e inmovilización de las nanopartículas de oro tienen una influencia preponderante en la actividad y selectividad del sistema catalítico final, a tal grado que es posible ajustar el rendimiento del proceso catalítico, manipulando las condiciones de síntesis (véase la sección [2.3.3](#)).

Más específicamente, se logra que los materiales finales posean áreas superficiales significativas, alta porosidad, tamaño de las nanopartícula de oro adecuado, mejor distribución de las nanopartículas de oro sobre la superficie de los soportes, entre otras; controlando la naturaleza y concentración de las sustancias precursoras, la temperatura y presión de reacción, el tiempo de reacción, y demás condiciones de síntesis del material. Garantizando de esta manera, que la naturaleza y disponibilidad de los sitios activos sean las requeridas.

Por lo anterior, en este capítulo se hace una descripción de los métodos empleados para la preparación de los soportes basados en CeO_2 y ZrO_2 , de la técnica de inmovilización del oro en sus superficies, detallando la naturaleza de los reactivos de partida ([3.1.1](#)), las etapas en la ruta de síntesis de los soportes ([3.1.2](#)) y la técnica de inmovilización del oro ([3.1.3](#)).

3.1.1. Reactivos de partida

Los precursores y demás reactivos empleados en la síntesis de los soportes basados CeO₂ y ZrO₂, así como en la impregnación del precursor de oro, sus marcas y purezas se resumen en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Naturaleza, marca y pureza de los reactivos usados en la síntesis de CeO₂ y ZrO₂

Reactivo químico	Marca	Pureza
Oxiclورو de circonio (IV) octahidratado	Merck	99 %
Ácido nítrico	Sigma - Aldrich	68 %
Nitrato amoniacal de cerio (IV)	Merck	98,8 %
Ácido acrílico	Merck	99,9 %
Glucosa	Sigma - Aldrich	99,5 %
Amoníaco en disolución	Merck	25 %
Agua desionizada	No disponible	No disponible
Acetona	Merck	95 %
Ácido tetracloro aúrico octahidratado	Merck	100 %
Hidrógeno	Lindle	99,9 % molar

Con excepción del oxiclورو de circonio (IV) octahidratado (ZrOCl₂ · 8 H₂O), todas las demás sustancias se usaron tal y como fueron suministrado por la casa proveedora de reactivos químicos.

La preparación del soporte de ZrO₂ se hizo a partir de una disolución de nitrato de cerio (IV), la cual se obtuvo por tratamiento de una disolución acuosa de ZrOCl₂ · 8 H₂O con disolución concentrada de amoníaco hasta la formación de hidróxidos. Después, los hidróxidos fueron lavados con agua desionizada las veces necesarias para no detectar cloruros en el agua de lavado por reactivo de nitrato de plata. Luego, la suspensión de hidróxidos en agua se trató con ácido nítrico concentrado (68 %) para la formación de los nitratos.

3.1.2. Síntesis de los soportes basados en CeO_2 y ZrO_2

Una de las fases que componen a los sistemas Au/MO_2 ($M = \text{Ce}$ y Zr) corresponde a un óxido metálico, a saber CeO_2 o ZrO_2 . Estos óxidos se obtuvieron siguiendo el método de síntesis propuesto por Lu *et al.* [81], que permite preparar sólidos mesoporosos de alta área superficial.

Para la síntesis de CeO_2 se preparó una disolución con 15 g (0,0274 mol) de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en agua desionizada. A esta disolución se le adicionó ácido acrílico (0,0821 mol), se sometió a calentamiento por 5 h a una temperatura de 80°C , siempre bajo agitación magnética. Posteriormente se adicionó glucosa (0,0547 mol) y se dejó la mezcla en agitación por 0,5 h a la misma temperatura. Finalmente, se adicionaron 20 ml de amoníaco (25 %) y se dejó reaccionar la mezcla por 1 h más, bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación, manteniendo un valor de pH de 10. La mezcla resultante se transfirió a un vaso de Teflón[®], el cual, se llevó a un autoclave que después de sellado, se sometió a una temperatura de 150°C por un periodo de tiempo de 12 h. Transcurrido este tiempo, el autoclave se sometió a enfriamiento hasta temperatura ambiente. Luego del proceso hidrotérmico, se obtuvo una mezcla liquido-sólido de color marrón oscuro. El sólido de esta mezcla se removi6 por filtraci6n y se lav6 varias veces de manera sucesiva con agua desionizada y acetona respectivamente; posteriormente se sometió a secado por 2 horas a una temperatura de 200°C . El sólido seco obtenido, de color marr6n claro, se calcin6 en un horno tubular a una temperatura de 500°C por 4 h en atm6sfera de aire. La temperatura de calcinaci6n se alcanz6 mediante rampas de temperatura de 50°C cada 30 min, la temperatura inicial fue de 200°C . Finalizada la calcinaci6n se obtuvo CeO_2 mesoporoso de alta área superficial.

Para la síntesis de ZrO_2 se parti6 de una disoluci6n de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ (0,0697 mol) preparada previamente —véase la Secci6n 3.1.1). A esta disoluci6n se le adicion6 6cido acrílico (0,2090 mole), posteriormente glucosa (0,1393 mol) y finalmente 25 ml de amoníaco. La mezcla resultante se sometió a un proceso hidrotérmico. La adici6n del 6cido acrílico, la glucosa, el amoníaco (25 %) y el proceso hidrotérmico se hicieron de igual forma y bajo las

condiciones ya descritas para la preparación del CeO₂, al igual que la filtración y el lavado. El sólido resultante, se sometió directamente a calcinación a una temperatura de 700 °C por 3 h, obteniéndose ZrO₂ mesoporoso de alta área superficial.

3.1.3. Síntesis de los sistemas Au/MO₂ (M = Ce y Zr)

Los sistemas Au/MO₂ (M = Ce y Zr) sintetizados consistieron en cuatro materiales, cada uno de los cuales se compone de dos fases: oro (Au) y un óxido metálico —*i.e.*, CeO₂ o ZrO₂). El Au se esparce en partículas muy pequeñas sobre la superficie del óxido metálico. Los cuatro materiales se diferencian entre sí en la composición de acuerdo a la Tabla 3-2. En lo sucesivo se hará referencia a cada material mediante el código correspondiente, consignado en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Composición de los sistemas Au/MO₂ (M = Ce y Zr) sintetizados

Código	Material	Carga en masa de Au (%)
AC-0,1	Au/CeO ₂	0,1
AC-0,5	Au/CeO ₂	0,5
AZ-0,1	Au/ZrO ₂	0,1
AZ-0,5	Au/ZrO ₂	0,5

Cada material se obtuvo por impregnación incipiente (2.3.3) de una dispersión coloidal de oro, seguida por calcinación bajo una atmósfera de H₂.

La dispersión coloidal se preparó, previamente, a partir de una disolución acuosa de HAuCl₄ con una concentración de 0,1218 mol dm⁻³; se tomó el volumen de disolución necesario para obtener la carga de oro deseada —0,1 % ó 0,5 %. Después la masa de ácido cítrico necesaria para establecer una relación molar Au³⁺ : ácido cítrico de 1 : 1, se disolvió en el volumen de disolución de precursor. Luego, la mezcla resultante se deja reaccionar bajo disolución con ultrasonido durante 25 mín. Transcurrido este tiempo, la dispersión coloidal de oro se usó

inmediatamente en la impregnación incipiente de los óxidos metálicos.

La impregnación incipiente se realizó, vertiendo gota a gota todo el medio coloidal de oro por un lapso de *c.a.* 15 mín sobre el óxido metálico correspondiente, bajo presión reducida e agitación ultrasónica. Una vez impregnado, el óxido metálico se mantuvo bajo agitación con ultrasonido por 120 mín más. Posteriormente, el sólido resultante se secó a 80 °C por 16 h, y, finalmente, se somete a una reducción con H₂ a un flujo de 50 cm³ min⁻¹ durante 2 h a 300 °C.

3.2. Caracterización de los materiales

Como se indicó anteriormente, un material con potenciales aplicaciones en catálisis heterogénea debe poseer un conjunto de propiedades físicas de textura, de estructura y morfológicas óptimas, es decir, debe ser un sólido con áreas superficiales significativas, alta porosidad y de un mayor número de defectos cristalinos, entre otras; de tal forma, que se facilite la difusión de los reactivos hacia los sitios activos, permitiendo reacciones químicas más eficientes entre los adsorbibles.

Todas esas propiedades deben verificarse y para ello se cuenta con un amplio conjunto de técnicas de fisicoquímicas, cuyo propósito es caracterizar, entre otras, la textura, la estructura y la morfología del sólido bajo consideración.

Los sistemas Au/MO₂ (M = Ce y Zr) sintetizados se caracterizaron mediante técnicas de análisis térmico (Sección 3.2.1,— análisis térmico–gravimétrico, TGA y análisis térmico diferencial (DTA), análisis de área superficial y porosidad a partir de la isoterma de adsorción de N₂, difracción de rayos X (DRX) de polvo y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.2.1. Análisis térmico

El análisis térmico de una sustancia, abarca un conjunto de técnicas orientadas a determinar la medida de la relación entre una propiedad física de dicha sustancia y la temperatura. En esta investigación, se utilizaron las técnicas de análisis térmico gravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) para estudiar los óxido metálicos (ZrO₂ y CeO₂) sin calcinar. Con la técnica de TGA se determinó el cambio de peso de los óxidos en función de la temperatura y con la técnica de DTA se evaluaron los efectos del flujo de calor.

Para estos análisis se usó un analizador térmico simultáneo TG-STD A Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851e/LF/1600, bajo condiciones de flujo de aire a 50 cm³ min⁻¹, en crisoles de platino, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, en el intervalo de temperatura de 25 °C hasta 1000 °C.

Las técnicas de análisis térmico, permitieron trazar las curvas TGA, DTG y DTA y con estas se determinaron: las temperaturas a las cuales se dieron los eventos térmicos, las proporciones de pérdida de masa y el carácter de térmico de estos eventos, además, se evaluaron las temperaturas óptimas para la consolidación de las fases cristalinas buscadas.

3.2.2. Adsorción de N₂

La técnica de caracterización más utilizada para la determinación del área superficial y la porosidad de materiales sólidos, es la técnica de obtención de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Esta técnica se basa en la determinación de la cantidad del volumen de N₂ absorbido por unidad masa de material (g), frente a la presión de equilibrio, que generalmente se expresa como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K. Esta técnica se sustenta en el principio de que al ponerse un gas en contacto con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas absorbidas y las que permanecen en la fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y de la temperatura. El método más utilizado para la determinación del

área superficial de un sólido, es el método propuesto por Brunauer, Emmet y Teller [82], más conocido como el método BET, y para la determinación del tamaño y volumen de poros, se emplea el método de Barret, Joyner y Halenda [83].

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N_2) a 77 K, se obtuvieron en un analizador de adsorción-desorción ASAP 2020 Micromeritics. Para este análisis, las muestras se desgasificaron durante 12 h a 350 °C. Las presiones relativas para la adsorción se midieron a –196 °C, en un intervalo comprendido entre 0,01 y 0,995. El área superficial de los materiales óxidos preparados, se determinó aplicando el método BET y la distribución de tamaño de poros se hizo mediante el método BJH.

3.2.3. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La formación de las fases, la pureza y la morfología de los diferentes sólidos se determinó por difracción de rayos X. La fundamentación de esta técnica se centra en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra del sólido, en diferentes ángulos. La difracción causada por la incidencia del haz sobre los cristales del sólido es función de la distancia entre los planos y de los ángulos de difracción, y esto da lugar a un patrón de difracciones que pueden interpretarse según la Ley de Bragg [84] (Ecuación 3-1).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3-1)$$

donde, n es el orden de reflexión, λ es la longitud de la onda de rayos X, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de difracción.

El registro obtenido en el patrón de difracción, contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener

información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de partículas [rfe la tesis jaz].

Los difractogramas se hicieron en un equipo PANalyticalX'pert PRO-MPD, dotado con un detector Ultra FastX'Celerator en disposición Bragg-Brentano, usando la radiación Cu K α ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$). Los parámetros de operación del equipo fueron: posición inicial $2\theta = 10^\circ$, posición final $2\theta = 90^\circ$, valor de paso $2\theta = 0,0130^\circ$, tiempo de paso 40,80 s, temperatura ambiente 25°C . Las medidas se desarrollaron con un voltaje de 40 kV y una corriente de 20 mA. La búsqueda realizada con el programa X'Pert High-Score® en las bases de datos de la ICCD (*International Centre for Diffraction Data*) sin suavizado de los datos, con el fin de evitar la pérdida de señales de baja intensidad, permitió realizar el refinamiento. La estimación del tamaño del cristalito se hizo utilizando las señales de difracción de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 3-2) tomando el valor de ancho medio de pico ajustado mediante una función lorentziana y empleando una constante de 0,89 como referencia.

$$D = \frac{B\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (3-2)$$

donde, D es tamaño aparente del cristal, λ es la longitud de la onda (\AA), θ es el ángulo de difracción ($^\circ$), $\Delta(2\theta)$ es el ancho medio de pico (rad) y B es la constante de Scherrer.

3.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión, es una técnica utilizada para el análisis microestructural de materiales, por medio de la cual un haz de electrones de alta energía, se enfocan a través de una serie lentes electromagnéticos para atraviesen la muestra, permitiendo la obtención de imágenes de la muestra. Estas imágenes permiten ver los detalles de la microestructura del material, usando diferentes resoluciones y magnificaciones. El análisis microscópico

de transmisión, se realizó en un equipo JEOL 2100 dotado con un cañón termoiónico de LaB_6 operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, dotado con un sistema CCD de adquisición de imágenes, perteneciente a los Servicios Centrales de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I. Para el análisis de las muestras, los sólidos se molturaron hasta la obtención de polvos finos, que se tamizaron a malla 200 U.S. estándar y se dispersaron en un tubo de ensayo con 5,0 mL de acetona; cada tubo, se colocó en ultrasonido por un periodo de 30 mín, al cabo de los cuales se tomó una alícuota de 1,0 mL de la parte superior de cada tubo y se diluyó nuevamente hasta 5,0 mL con acetona, dejando nuevamente en ultrasonido por un periodo de 5 mín más; finalmente, a cada rejilla de cobre se le adicionó una gota de cada tubo y se dejó secar a 45 °C por una hora.

4 Resultados y discusión

4.1. Preparación de los materiales

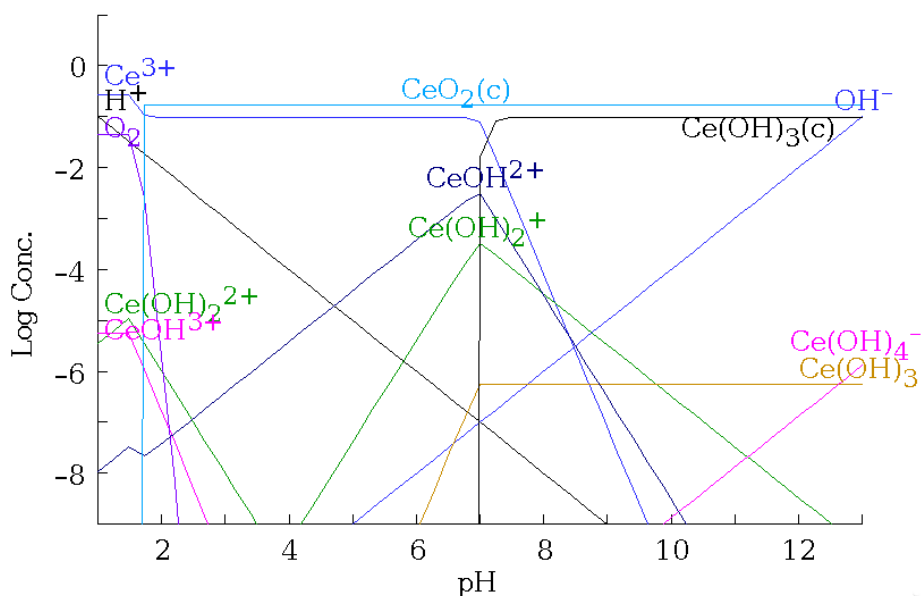
Durante la preparación de los soportes basados en CeO_2 se observaron interesantes cambios de color en la mezcla de reacción, los cuales evidencian la formación de especies complejas inorgánicas e intermedios de reacción de naturaleza mixta orgánica—inorgánica, cuyas concentraciones evolucionan en el tiempo como una función del pH.

Inicialmente, se observó que la disolución de la sal de cerio(IV), *i.e.* $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_2)_6$, usada como precursor del soporte basado en CeO_2 , tiene un color naranja; después de que se agrega el ácido acrílico, el color naranja de la mezcla se aclaró paulatinamente hasta alcanzar un color amarillo claro. Una explicación sobre este hecho se desprende de la Figura 4-1, que ilustra el diagrama de distribución de especies basadas en Ce a manera de representaciones de Pourbaix; este diagrama se obtuvo a través de programa de computadoras Hydra-Medusa [85].

Es evidente que a valores de pH bajos se favorece la formación de CeO_2 , CeOH^{3+} y $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Por lo tanto, el cambio en la coloración de la mezcla de reacción se verifica por la formación de especies iónicas basadas en Ce^{4+} bajo condiciones de pH ácidas, según las siguientes reacciones químicas reversibles:



Figura 4-1: Variación en la concentración de complejos de Ce(IV) con el pH



A diferencia de $\text{CeO}_2(\text{c})$, cuya concentración permanece constante en el intervalo de valores de pH de 2,0 a 10,0, las especies iónicas basadas en Ce^{4+} , *i.e.* CeOH^{3+} y Ce(OH)_2^{2+} , sufren una disminución en su concentración hasta extinguirse completamente a un valor de pH cercano a 4,0. Esto, sugiere que en las Ecuaciones 4-2 y 4-3 el equilibrio se desplaza hacia los reactivos.

La adición posterior de glucosa a pH ácido no provocó ninguna alteración en el color de la mezcla de reacción. Sin embargo, después de la adición lenta de la disolución de amoníaco al 25,0 % se observó que el color de la mezcla de reacción cambió progresivamente, pasando por violeta ($4,0 < \text{pH} < 7,0$), hasta alcanzar un color pardo ($7,0 < \text{pH} < 9,0$). Terribile *et al.*

[86] indican que el color violeta es característico de especies intermedias de valencias mixta basadas en iones de Ce³⁺ y Ce⁴⁺. En la Figura 4-1 se confirma la formación de especies basadas en Ce³⁺ al incrementarse el pH, *e.g* CeOH²⁺, Ce(OH)₂⁺, Ce(OH)₃(c) y Ce(OH)₃, la formación de estas especies ocurre según las siguientes reacciones reversibles:



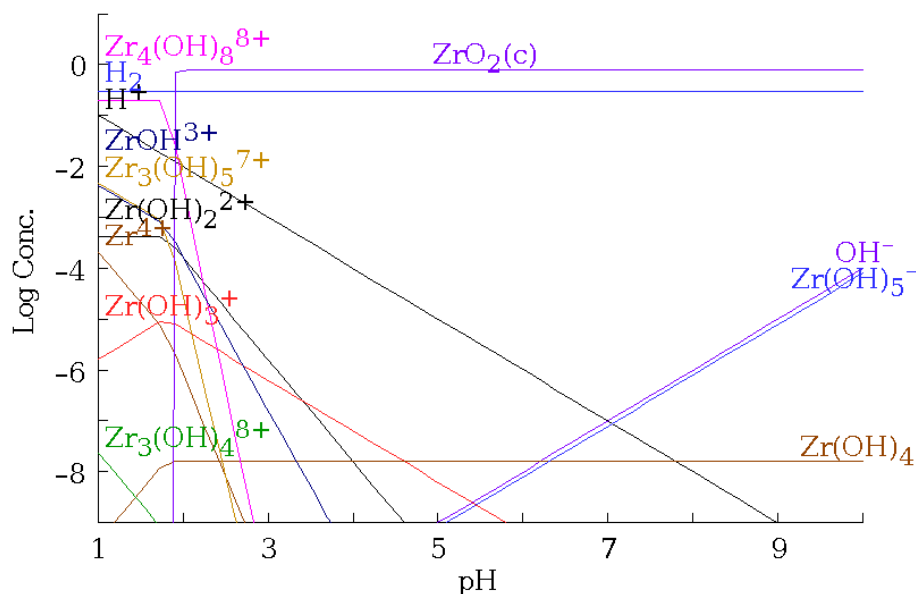
Las concentraciones de CeOH²⁺ y Ce(OH)₂⁺ se incrementan a valores de pH dentro del intervalo 6,0 - 7,0 alcanzando valores máximos a un valor de pH muy cercano a 8,0. Estas especies iónicas están basadas en Ce³⁺, por tanto, es posible que la coloración violeta se deba a la coexistencia de estas especies iónicas y el CeO₂(c). En este estudio, la reducción de especies intermedias basadas en Ce⁴⁺ a especies intermedias basadas Ce³⁺ pudo ser promovida por la glucosa, la cual actúa como agente reductor en medio ligeramente básico [87]. Adicionalmente, la concentraciones de Ce(OH)₃ en fases cristalina y acuosa se incrementan muy rápidamente hasta estabilizarse, permaneciendo constante a valores de pH entre 7,0 y 10,0; la formación de estas especies puede causar el cambio de color a pardo.

El tratamiento hidrotérmico de la mezcla de reacción resultante, promueve la formación de CeOHCO₃ mesoporoso [81]. En la sección 4.2 los resultados de TGA demuestra la presencia

de carbonatos y los resultados de adsorción de N_2 confirman que el soporte basado en CeO_2 tiene textura propia de un material mesoporoso (ver sección 4.5). Los resultados obtenidos por Li *et al.* evidencian la formación *in situ* de compuestos orgánicos nitrogenados, mediante un conjunto complejo de reacciones químicas en las que intervienen el ácido acrílico, el amoníaco y la glucosa; esta evidencia los llevó a concluir que los compuestos orgánicos nitrogenados formados *in situ* controlan la formación del material meso-estructurado.

Por otro lado, los múltiples cambios de color que experimentó el medio de reacción a lo largo de la síntesis del soporte basado en CeO_2 , no se observaron al sintetizar los soportes basados en ZrO_2 ; a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, la mezcla de reacción permaneció incolora a valores de pH inferiores a 8,0, a partir de ese valor de pH la mezcla de reacción se tornó de color blanco.

Figura 4-2: Variación en la concentración de complejos de Zr con el pH



El diagrama de distribución de especies basadas en Zr a manera de representaciones de Pourbaix (ver Figura 4-2), evidencia la formación de especies iónicas basadas únicamente en Zr^{4+} — $Zr_4(OH)_8^{8+}$, $ZrOH^{3+}$, $Zr_3(OH)_5^{7+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)^{3+}$, $Zr_3(OH)_4^{8+}$ — consecuentemente, no se verifica la ocurrencia de reacciones redox, razón por la cual no se observan cambios de coloración a valores de pH inferiores a 8,0, esto se confirma al observar la evolución de la

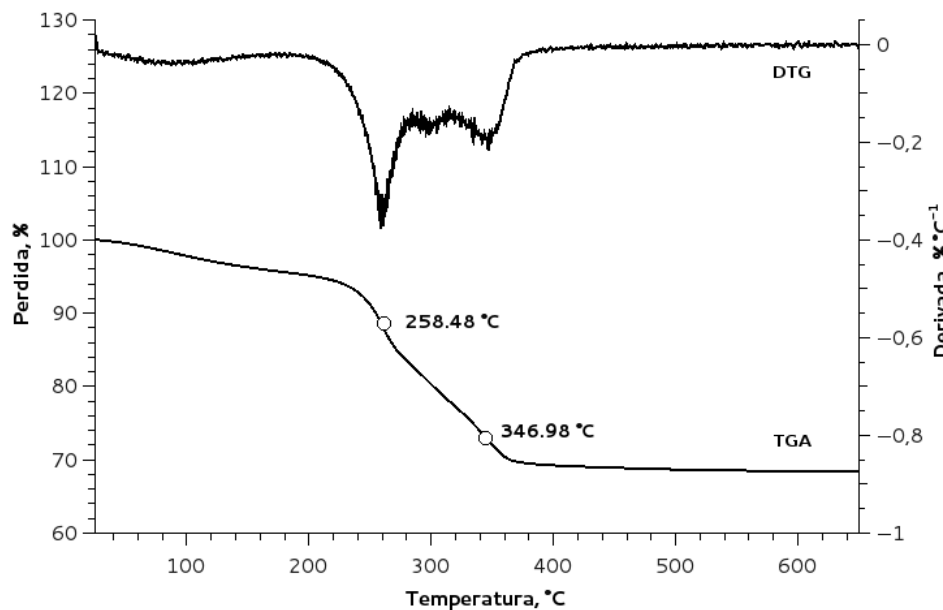
concentración de H₂ con el pH, la cual permanece constante en el intervalo de valores de pH 1,0 < pH < 8,0.

4.2. Termogravimetría

Tal y como se describió en la sección 3.2.1, las muestras de cada sólido secado a 80,0 °C, se analizaron mediante termogravimetría.

La curva TGA que se muestra en la Figura 4-3 ilustra la variación de la masa de la muestra del sólido precursor del soporte basado en CeO₂ al someterse a un proceso de calentamiento programado bajo una atmósfera de aire.

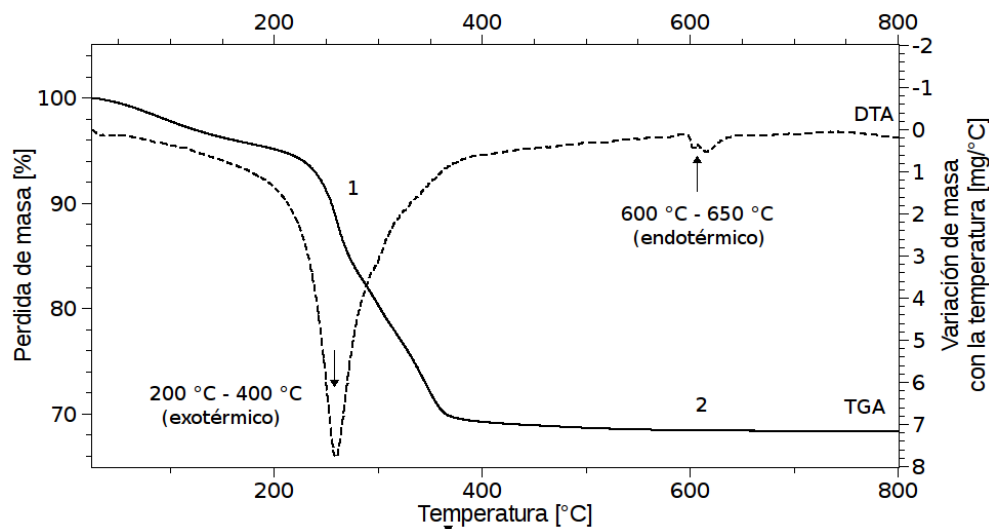
Figura 4-3: TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en CeO₂



En esta curva se observan dos escalones de pérdida de masa, uno pronunciado y otro no tanto, cuya presencia se constata con la curva DTG en la Figura 4-3, que representa gráficamente la primera derivada de la variación de la masa —i.e. la velocidad de variación de la masa. Claramente, en la curva DTG se observan 2 picos que corresponden con cada escalón en la

curva TGA.

Figura 4-4: TGA y DTA para el sólido precursor del soporte basado en CeO_2



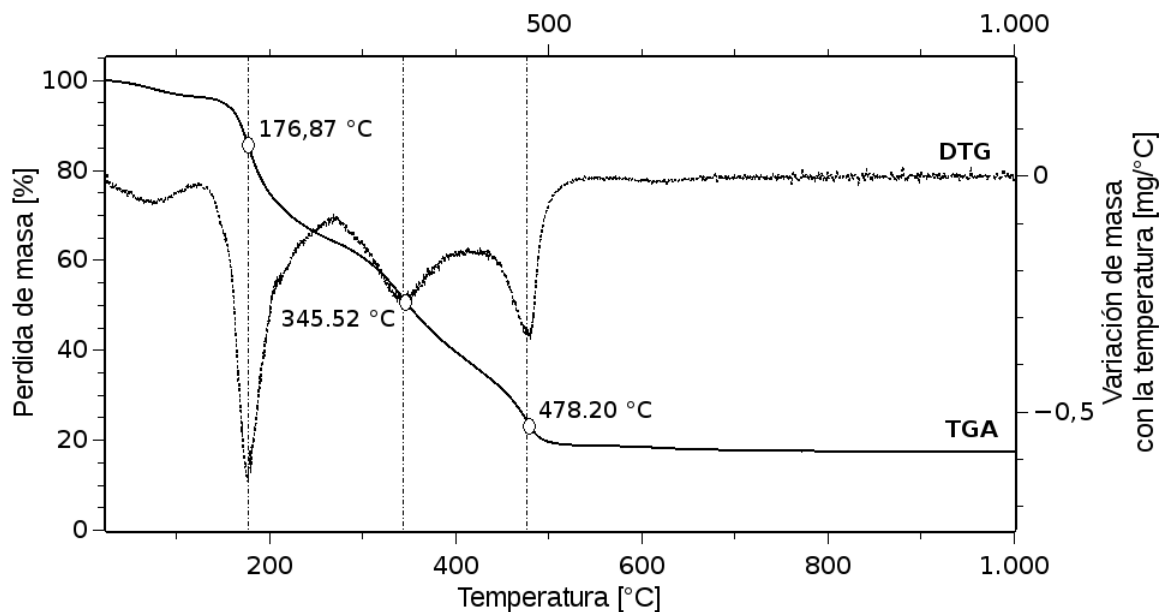
El primer escalón de pérdida de masa a $258,5^{\circ}\text{C}$ en la curva TGA guarda relación con la remoción de los remanentes de la disolución de la sal precursora basada en nitrato amoniacal de cerio [88]; la integración del pico correspondiente a este escalón en la curva DTG, comprendido entre $181,4^{\circ}\text{C}$ y $289,0^{\circ}\text{C}$, arroja un valor para la pérdida de masa en el primer escalón de 13,5 mg. El segundo escalón a $347,0^{\circ}\text{C}$ es atribuible a la descomposición de la materia orgánica presente en el sólido y/o a la formación de complejos basados en dioxicarbonatos de cerio, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [89]; la integración del pico correspondiente a este escalón en la curva DTG, comprendido entre $312,6^{\circ}\text{C}$ y $400,9^{\circ}\text{C}$, arroja un valor para la pérdida de masa de 9,084 mg.

Adicionalmente, la curva DTA en la Figura 4-4 permite discriminar entre procesos endotérmicos y exotérmicos. La curva DTA demuestra que el primer escalón de pérdida de masa corresponde a un proceso exotérmico; cerca a los $346,9^{\circ}\text{C}$ se observa un hombro correspondiente a otro proceso exotérmico relacionado con segundo escalón de pérdida de masa. El solapamiento de ambos picos sugiere que la formación de CeO_2 por descomposición de la materia inorgánica y orgánica presente en el sólido precursor tiene lugar entre los $180,00^{\circ}\text{C}$ y $400,0^{\circ}\text{C}$. Además, se observa un proceso endotérmico a $625,0^{\circ}\text{C}$; este pico se puede atribuir

a la descomposición de complejos basados en dioxicarbonatos de cerio [89], no obstante, no se observa un escalón de pérdida de masa en la curva TGA a esa temperatura.

Por otro lado, la curva TGA en la Figura 4-5 ilustra la variación de la masa de una muestra del sólido que resultó de secar a 80,0 °C que resultó de la preparación del soporte basado en ZrO₂.

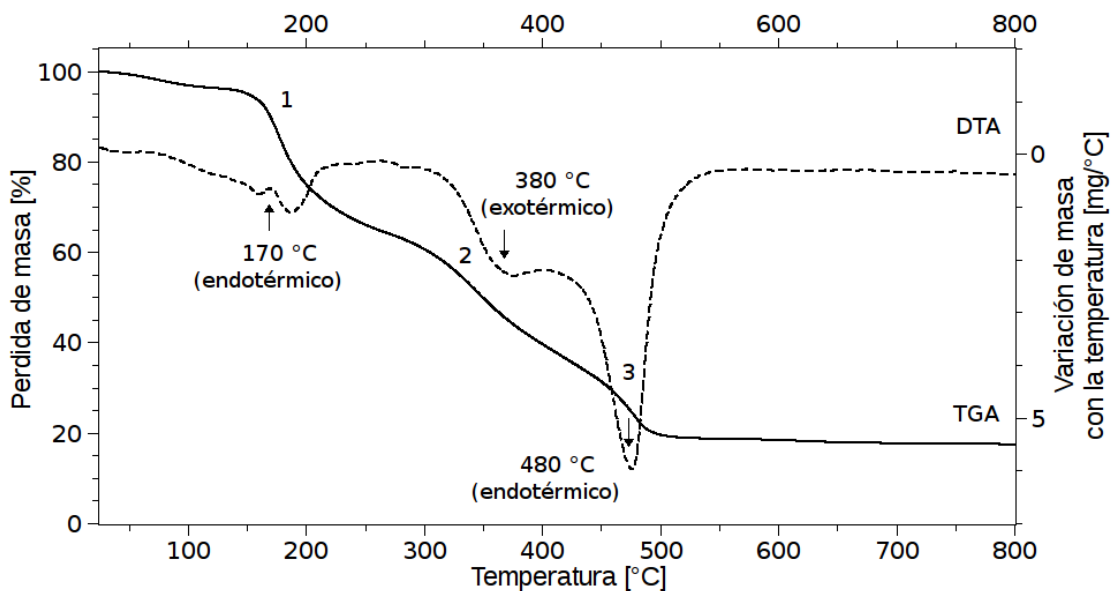
Figura 4-5: TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en ZrO₂



En esta curva se observan tres escalones poco pronunciados de pérdida de masa, cuya presencia se constata con la curva DTG en la Figura 4-5. Claramente, en la curva DTG se observan 3 picos que se corresponden con cada escalón en la curva TGA.

El primer escalón de pérdida de masa a 176,9 °C en la curva TGA guarda relación con la desorción de agua fisisorción sobre la superficie del sólido [90, 91]; la integración del pico correspondiente a este escalón en la curva DTG, comprendido entre 118,7 °C y 275,8 °C, arroja un valor para la pérdida de masa en el primer escalón de 32,8 mg. El segundo escalón a 345,5 °C es atribuible a la descomposición de la materia orgánica presente en el sólido [92]; la integración del pico correspondiente a este escalón en la curva DTG, comprendido entre 266,4 °C y 412,6 °C, arroja un valor para la pérdida de masa de 26,8 mg. El tercer escalón

Figura 4-6: TGA y DTG para el sólido precursor del soporte basado en



de pérdida de masa a unos 478,2 °C se puede explicar por la ignición de material orgánico residual o de sus derivados [93]; la integración del pico correspondiente a este escalón en la curva DTG, comprendido entre 412,6 °C y 560,3 °C, arroja un valor para la pérdida de masa de 18,9 mg.

Las curvas DTA demuestran que el primer escalón corresponde a un proceso endotérmico mientras que los escalones 2 y 3 corresponden a procesos exotérmicos.

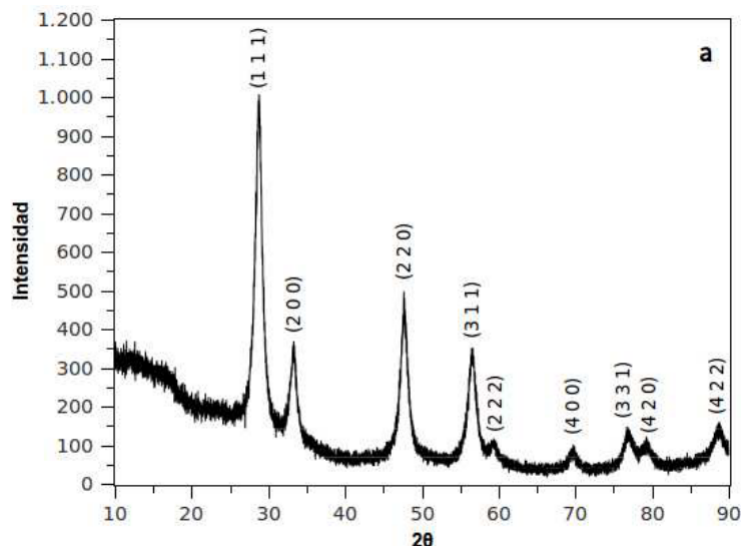
4.3. Difracción de rayos X

Para elucidar la estructura de los soportes y la de los catalizadores de oro soportado, se analizaron los patrones de difracción de rayos X obtenidos experimentalmente por el método de Debye–Scherrer (o método de polvo).

La figura 4-7 muestra el patrón de difracción del soporte basado en óxido de cerio (IV); este patrón de difracción corresponden al de un sólido cristalino orientado preferentemente en la

dirección [111].

Figura 4-7: Patrón de difracción de rayos X de el soporte basado en CeO₂

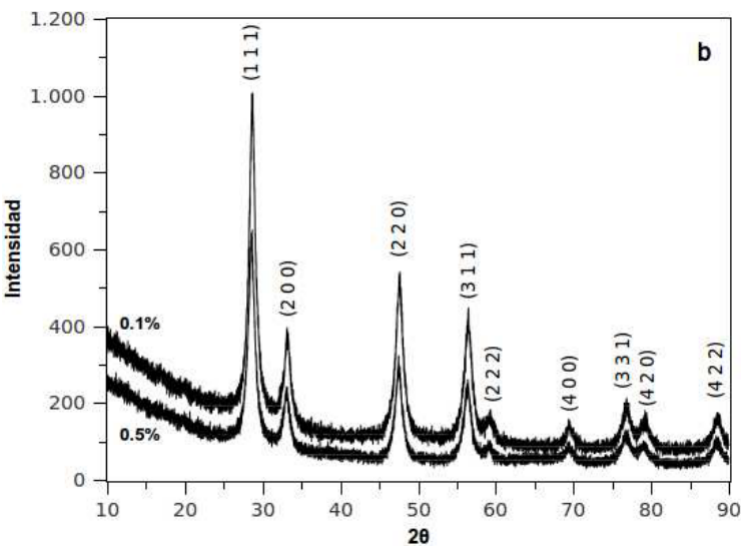


Los sólidos basados en Au soportado sobre CeO₂ exhibieron patrones de difracción muy similares al presentado por el soporte basado en CeO₂ (vea figura 4-8). La diferencia más significativa entre los patrones de difracción es que aquellos correspondientes a los sólidos basados en Au soportado sobre CeO₂ presentan una línea base ensanchada.

En todos los patrones de difracción, el conjunto de nueve picos de difracción coincide con el exhibido por el difractograma de una muestra de referencia compuesta por óxido de cerio (IV), registrado en la base de datos PDF2.DAT del *International Center for Diffraction Data* (ICCD) con código de registro 65-5923, correspondiente a un sólido con sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fm-3m (225) y parámetros de red $a = b = c = 5,4037$ nm y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ver figura 4-9).

Tomando este patrón de difracción como referencia, se hizo el refinamiento automático de la celda unitaria para el soporte y los catalizadores, usando el programa Xpowder (versión 2004.03). Los parámetros de celda unitaria $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$ y volumen de celda unitaria calculados se consignan en la tabla 4-1. Estos resultados ponen en evidencia una expansión de la celda unitaria del CeO₂ después de la deposición del oro, que aumenta con la carga y se

Figura 4-8: Patrón de difracción de rayos X de los sólidos basado en Au/CeO₂

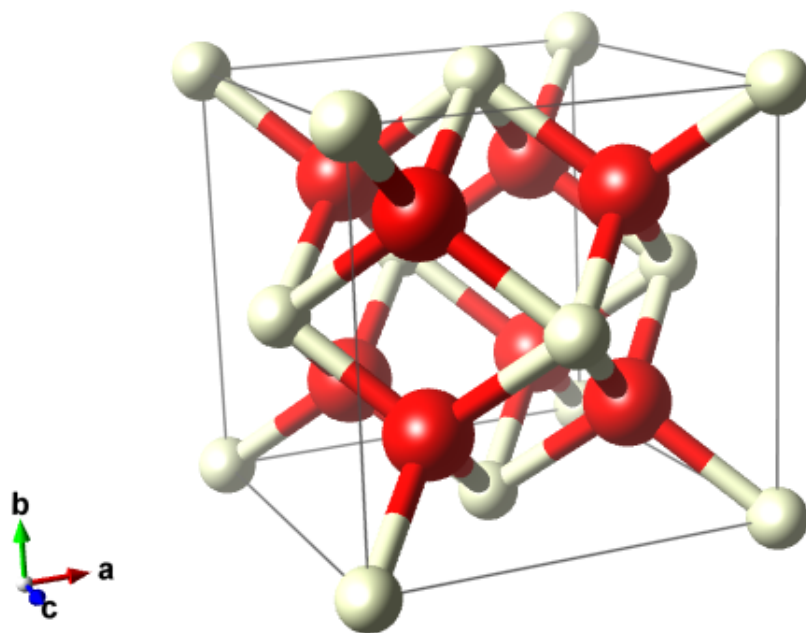


explica por la formación de defectos estructurales promovida por la acidez del medio durante la deposición del oro.

Tabla 4-1: Parámetros de red obtenidos por refinamiento de la celda unitaria

Parámetros de red	Muestras			
	Referencia	CeO ₂	Au/CeO ₂	
			(0,1 %)	(0,5 %)
$a = b = c$ (10 nm)	5,4037	5,4028	5,4062	5,4078
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90,0000	90,0000	90,0000	90,0000
Volumen de celda unitaria (10 ³ nm ³)	157,7900	157,7091	158,0070	158,1474

También con el programa Xpowder (versión 2004.03) se trazó automáticamente el gráfico de Williamson – Hall, a partir del cual se obtuvieron el tamaño de dominio coherente de difracción (tamaño de cristalito y tamaño de mosaico) y el parámetro *strain*. La figura 4-10 muestra los gráficos de Williamson – Hall para el soporte basado en CeO₂ y los catalizadores Au/CeO₂, contruidos a partir de los datos obtenidos al ajustar los perfiles de los picos a una

Figura 4-9: Celda unitaria del soporte basado en CeO₂

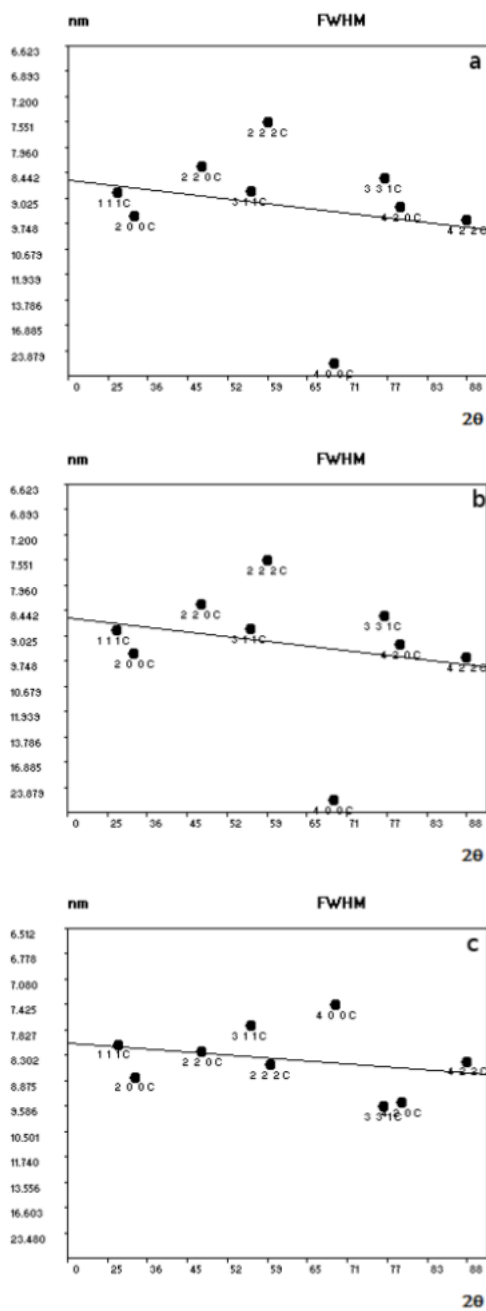
función gaussiana.

Las gráficas de Williamson-Hall de las tres muestras tienen pendientes negativas, lo que permite inferir que el ensanchamiento en los picos de difracción se produce principalmente por el tamaño de cristalito. Los resultados correspondientes a tamaño de cristalitos, obtenidos a partir del intercepto con el eje de las ordenadas se muestran en la tabla 4-2.

Tabla 4-2: Tamaño de dominio coherente.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
CeO ₂	8,067±0,51
Au/CeO ₂ (0,1 %)	8,616±1,09
Au/CeO ₂ (0,5 %)	8,281±0,53

Figura 4-10: Gráficas de Williamson-Hall para (a) soporte basado en CeO_2 , (b) catalizador Au/CeO_2 con carga de 0,1 % y (c) catalizador de Au/CeO_2 con carga del 0,5 %.

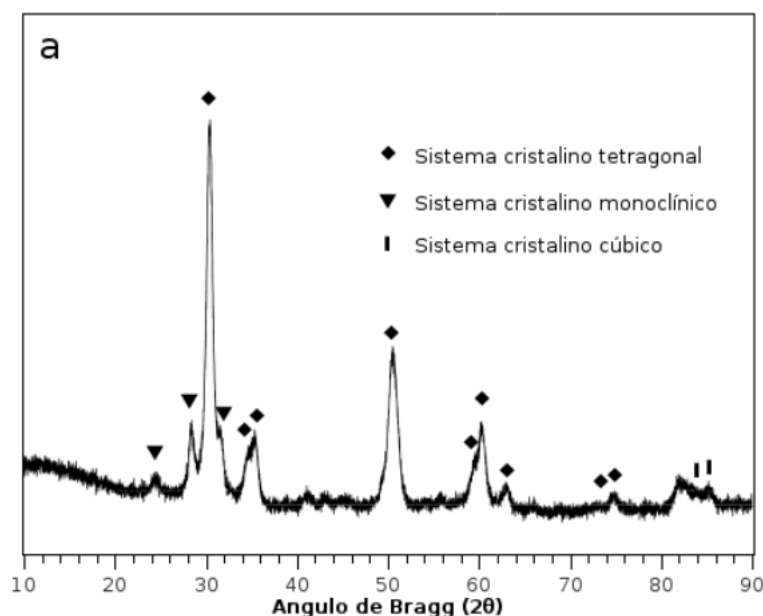


Los resultados obtenidos concuerdan con los tamaños de los cristales observada en las imágenes de microscopia electrónica de transmisión, TEM (vea sección 4.4).

Las partículas de oro depositadas sobre el dióxido de cerio no se detectaron por difracción de rayos X. Este resultado sugiere que las partículas de oro de dimensiones nanométricas se hayan uniformemente dispersas en la superficie del material.

La figura 4-12 muestra los patrones de difracción del soporte basado en óxido de circonio (IV). Puede verse en la figura, que todos los patrones de difracción indican la presencia de por lo menos tres fases: tetragonal, monoclinica y cúbico.

Figura 4-11: Patrón de difracción de rayos X de el soporte basado en ZrO₂.



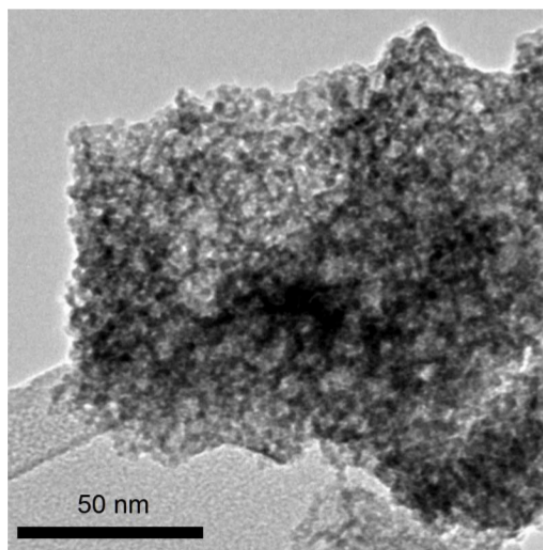
La búsqueda en la base de datos PDF2.DAT (ICCD) mostró coincidencias con los patrones de difracción de por lo menos tres muestras de referencia, todas compuestas de ZrO₂ pero con distintos sistemas cristalinos: tetragonal (00-002-0733), cúbico (00- -003-0640) y monoclinico (00-007-0343). La fase tetragonal es la fase mayoritaria y los cristales tiene orientación preferente en la dirección [1 0 1]. Debido a la multiplicidad de fases no se realizó refinamiento de la muestra.

4.4. Microscopia electrónica de transmisión

Los soportes basados en óxidos de cerio (IV) y óxido de circonio (IV) preparados se estudiaron mediante microscopia electrónica de transmisión, con el fin de analizar los aspectos morfológicos y las características superficiales de las partículas. Todos los especímenes se evaluaron a diferentes magnificaciones.

La figura 4-12 ilustra la micrografía de un espécimen de óxido de cerio (IV) magnificado 50000 veces. Esta micrografía muestra claramente que en el nivel microscópico, el soporte basado en CeO_2 está conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea con tamaños que oscilan entre los 2 y 15 nm. En principio, esta presentación guarda relación con la textura y el relieve generado por la salida de sustancias volátiles, que se producen en virtud de la descomposición de los componentes orgánicos durante el tratamiento térmico (secado y calcinación).

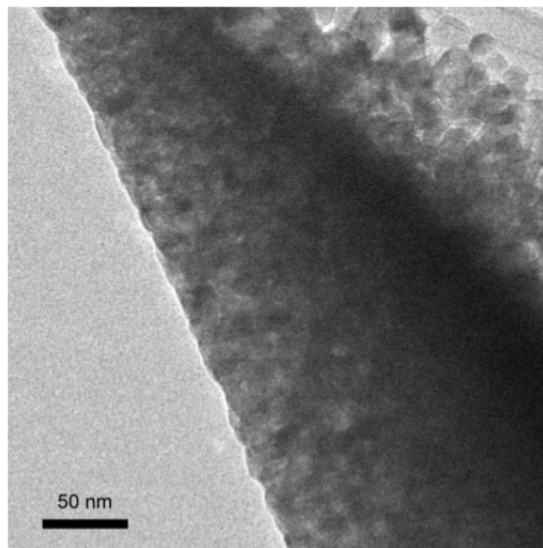
Figura 4-12: Micrografía electrónica de transmisión para el soporte basado en CeO_2



La figura 4-13 ilustra la micrografía de un espécimen de óxido de circonio (IV) magnificado 30000 veces. Esta micrografía muestra que el soporte basado en ZrO_2 también está conformados por agregados irregulares multipartícula, distribuidos de forma heterogénea, con

tamaños que oscilan entre los 10 y 25 nm.

Figura 4-13: Micrografía electrónica de transmisión para el soporte basado en ZrO₂

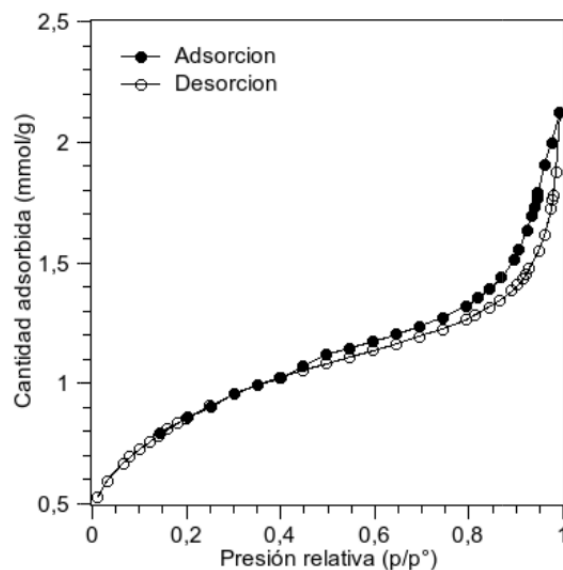


4.5. Estudio de la isoterma de adsorción de N₂

La isoterma de adsorción de nitrógeno obtenida para la muestra de soporte basado en CeO₂ es representada gráficamente en la figura 4-14.

La tendencia en la cantidad adsorbida en función de la presión relativa, puede clasificarse como una isoterma tipo IV, que es característica de materiales mesoporosos. La curva difiere, claramente, de aquella propia de materiales mesoporos ordenados, lo cual sugiere una amplia distribución de tamaño de poro.

Siguiendo la clasificación de IUPAC, la histéresis es de tipo H3, que se observa en materiales formados por agregación de partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de hendiduras. Mediante el ajuste de los datos de adsorción al modelo de BET se obtuvo un área superficial de 214 m² g⁻¹.

Figura 4-14: Isoterma de adsorción de N₂ para el soporte basado en CeO₂

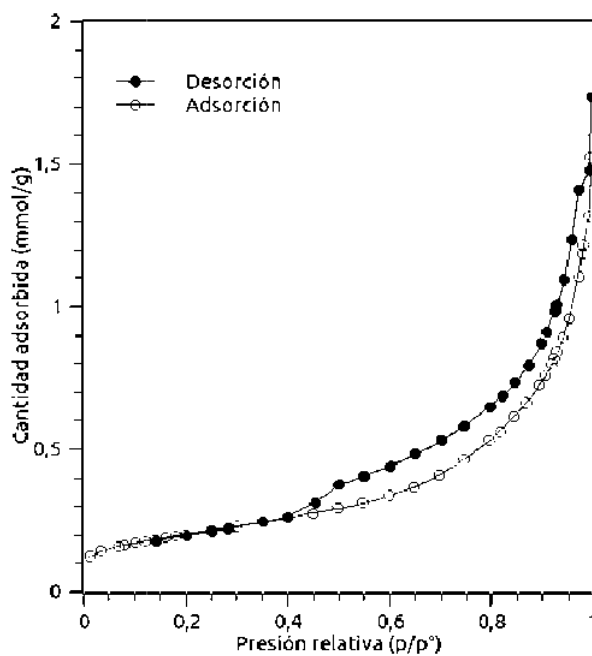
El gráfico-t se trazó a partir de los datos correspondientes a la rama de adsorción de la isoterma, se ilustra en la figura 4-8. La pendiente conduce a un valor de $197 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, en concordancia con el valor que se obtiene a partir de la Ecuación 4-8.

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{\left[\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0,034\right]}} \quad (4-8)$$

que se ajusta con el dato arrojado por el método BET. Esto indica una ausencia de microporos por debajo de 0,9 nm. El valor bajo que presentó la constante C en todas las muestras ($50 < C < 120$) confirma el carácter mesoporoso de los materiales.

La isoterma de adsorción de nitrógeno medida para la muestra de soporte basado en ZrO₂ es representada gráficamente en la Figura 4-15.

Esta isoterma también se clasifica como una isoterma tipo IV. En la Tabla 4.5 se resumen los valores de área superficial y tamaño promedio de poro para ambos soportes.

Figura 4-15: Isoterma de adsorción de N₂ para el soporte basado en ZrO₂Tabla 4-3: Parámetros de textura para los soportes de [CeO₂
y ZrO₂].

Soporte	Área (m ² g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
ZrO ₂	184	37	0,478
CeO ₂	214	34	0,2657

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

- Las propiedades texturales de los soportes basados en óxidos metálicos son función de la naturaleza del metal. El soporte basado en óxido de cerio (IV) presenta área específica superior al óxido de circonio (IV). Esto parece deberse al mayor sinterizado del óxido de circonio (IV), resultante de una calcinación a mayor temperatura.
- El diámetro de poros máximo (3,7 nm) para el soporte basado en óxido de cerio (VI) sugiere una mejor interacción entre las especies de $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ y los compuestos nitrogenados formados in situ durante el tratamiento hidrotérmico.
- La técnica de difracción de rayos X, por el método del polvo, indica la formación de una única fase en el soporte basado en óxido de cerio (IV), pero la formación de por lo menos tres fases en el soporte basado en óxido de circonio (IV).
- La microscopia electrónica de transmisión indica que los soportes basados en ambos óxidos metálicos, CeO_2 y ZrO_2 , están conformados por agregados irregulares multi-partícula, distribuidos de forma heterogénea, con tamaños que oscilan entre los 5 nm y 10 nm para el óxido de cerio (IV) y entre 8 nm y 15 nm para el óxido de circonio (IV), en los cuales, no es clara ninguna diferencia significativa a nivel morfológico o superficial.

- La técnica de difracción de rayos X por el método de polvo revela que la impregnación de oro metálico en la superficie de los soportes basados en óxidos de cerio (IV) y óxido de cerio (IV) no altera la naturaleza de las fases presentes en los sólidos.
- La técnica de impregnación produce un aumento en los parámetros de red que es directamente proporcional a la fracción másica de oro presente en los sistemas Au/MO₂. Esta expansión en la red cristalina parece deberse a la formación de defectos estructurales motivada por la acidez del medio.

5.2. Recomendaciones

La reacción de oxidación de glicerina hacia compuestos carbonílicos y carboxílicos promovida por catalizadores de oro soportado sobre óxidos metálicos no ha sido estudiada ampliamente, por lo tanto, se recomienda:

- Evaluar la actividad catalítica de los sistemas preparados en la oxidación selectiva de glicerina a derivados carbonílicos y carboxílicos.
- Investigar el efecto de la naturaleza del soporte y la fracción másica de oro sobre la conversión de la glicerina y selectividad hacia gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicólico y ácido tartrónico.
- Emplear diferentes técnicas de caracterización (DRX, FDR, espectroscopia UV-visible, espectroscopia Raman) que aporten mayores evidencias frente a la evaluación de efectos sinérgicos entre la fase activa y el soporte.

Bibliografía

- [1] I.E.A., World energy outlook 2011, Tech. rep., OECD/IEA, Paris (2011).
- [2] I.E.A., World energy outlook 2012, Tech. rep., OECD/IEA, Paris (2012).
- [3] I.E.A., Redrawing the energy-climate map, Tech. rep., OECD/IEA, Paris (2013).
- [4] F. Cherubini, The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Conversion and Management* 51 (7) (2010) 1412 – 1421.
- [5] Unión europea. directiva 2003/30/ce del parlamento europeo y del concejo, de 8 de mayo de 2003, por la que se relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. diario oficial de la unión europea, 17 de mayo de 2003, núm. 123, pp. 42-54.
- [6] T. L. Chew, S. Bhatia, Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery, *Bioresource Technology* 99 (17) (2008) 7911 – 7922.
- [7] G. Taylor, Biofuels and the biorefinery concept, *Energy Policy* 36 (12) (2008) 4406 – 4409.
- [8] Biofuels research advisory council, biofuels in the european union, directorate-general for research sustainable energy systems (2006).
- [9] D. Y. Leung, X. Wu, M. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy* 87 (4) (2010) 1083 – 1095.
- [10] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production, *Green Chem.* 8 (2006) 214–220.
- [11] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, S. Califano, Glycerol condensed phases part ii. a molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 879–885.
- [12] C. S. Callam, S. J. Singer, T. L. Lowary, C. M. Hadad, Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems, *Journal of the American Chemical Society* 123 (47) (2001) 11743–11754.

- [13] Y. Gu, F. Jerome, Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry, *Green Chem.* 12 (2010) 1127–1138.
- [14] A. E. Diaz-Alvarez, J. Francos, B. Lastra-Barreira, P. Crochet, V. Cadierno, Glycerol and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6208–6227.
- [15] A. Wolfson, C. Dlugy, Palladium-catalyzed heck and suzuki coupling in glycerol, *Chemical Papers* 61 (3) (2007) 228–232.
- [16] H. García-Marín, J. C. van der Toorn, J. A. Mayoral, J. I. García, I. W. E. Arends, Epoxidation of cyclooctene and cyclohexene with hydrogen peroxide catalyzed by bis[3,5-bis(trifluoromethyl)-diphenyl] diselenide: Recyclable catalyst-containing phases through the use of glycerol-derived solvents, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 334 (1–2) (2011) 83 – 88.
- [17] F. Nemati, M. M. Hosseini, H. Kiani, Glycerol as a green solvent for efficient, one-pot and catalyst free synthesis of 2,4,5-triaryl and 1,2,4,5-tetraaryl imidazole derivatives, *Journal of Saudi Chemical Society*.
- [18] D. Pramanick, T. Ray, Synthesis and biodegradation of copolyesters from citric acid and glycerol, *Polymer Bulletin* 19 (4) (1988) 365–370.
- [19] H. Fu, A. Kulshrestha, W. Gao, R. Gross, M. Baiardo, M. Scandola, Physical characterization of sorbitol or glycerol containing aliphatic copolyesters synthesized by lipase-catalyzed polymerization, *Macromolecules* 36 (26) (2003) 9804–9808.
- [20] N. Luman, T. Kim, M. Grinstaff, Dendritic polymers composed of glycerol and succinic acid: Synthetic methodologies and medical applications, *Pure and Applied Chemistry* 76 (7-8) (2004) 1375–1385.
- [21] A. Kulshrestha, W. Gao, R. Gross, Glycerol copolyesters: Control of branching and molecular weight using a lipase catalyst, *Macromolecules* 38 (8) (2005) 3193–3204.
- [22] A. Kumar, A. Kulshrestha, W. Gao, R. Gross, Versatile route to polyol polyesters by lipase catalysis, *Macromolecules* 36 (22) (2003) 8219–8221.
- [23] Y. Yang, W. Lu, J. Cai, Y. Hou, S. Ouyang, W. Xie, R. Gross, Poly(oleic diacid-co-glycerol): Comparison of polymer structure resulting from chemical and lipase catalysis, *Macromolecules* 44 (7) (2011) 1977–1985.
- [24] A. S. Amarasekara, S. A. Hawkins, Synthesis of levulinic acid–glycerol ketal–ester oligomers and structural characterization using nmr spectroscopy, *European Polymer Journal* 47 (12) (2011) 2451 – 2457.
- [25] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock, *Chemical Reviews* 110 (3) (2010) 1807–1807.

- [26] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, Chemoselective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals, *Applied Catalysis A: General* 127 (1-2) (1995) 165 – 176.
- [27] P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, Selective catalytic oxidation of glyceric acid to tartronic and hydroxypyruvic acids, *Applied Catalysis A: General* 133 (2) (1995) L179 – L184.
- [28] P. Gallezot, Selective oxidation with air on metal catalysts, *Catalysis Today* 37 (4) (1997) 405 – 418.
- [29] R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Glycerol transformations on polysaccharide derived mesoporous materials, *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (3-4) (2008) 157 – 162.
- [30] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, Selective oxidation of glycerol in a base-free aqueous solution over different sized Pt catalysts, *Catalysis Communications* 10 (12) (2009) 1586 – 1590.
- [31] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings, Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide, *Chemical Communications* 0 (7) (2002) 696–697.
- [32] S. Demirel-Gülen, M. Lucas, P. Claus, Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 166 – 172.
- [33] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 203 – 212.
- [34] D. Wang, A. Villa, F. Porta, L. Prati, D. Su, Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (23) (2008) 8617–8622.
- [35] N. Dimitratos, A. Villa, C. L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 185 – 192.
- [36] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts, *Catalysis Today* 122 (3-4) (2007) 292 – 300.
- [37] S. Demirel, M. Lucas, J. Wärnå, T. Salmi, D. Murzin, P. Claus, Reaction kinetics and modelling of the gold catalysed glycerol oxidation, *Topics in Catalysis* 44 (2007) 299–305.

- [38] A. Villa, A. Gaiassi, I. Rossetti, C. L. Bianchi, K. van Benthem, G. M. Veith, L. Prati, Au on MgAl₂O₄ spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation, *Journal of Catalysis* In Press, Corrected Proof (2010) –.
- [39] L. Prati, M. Rossi, Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols, *Journal of Catalysis* 176 (2) (1998) 552 – 560.
- [40] A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su, L. Prati, Au–Pd/AC as catalysts for alcohol oxidation: Effect of reaction parameters on catalytic activity and selectivity, *Applied Catalysis A: General* 364 (1–2) (2009) 221 – 228.
- [41] S. D. Pollington, D. I. Enache, P. Landon, S. Meenakshisundaram, N. Dimitratos, A. Wagland, G. J. Hutchings, E. H. Stitt, Enhanced selective glycerol oxidation in multiphase structured reactors, *Catalysis Today* 145 (1–2) (2009) 169 – 175.
- [42] F. Porta, L. Prati, Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity, *Journal of Catalysis* 224 (2) (2004) 397 – 403.
- [43] P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2004.
- [44] G. Bond, The early history of catalysis by gold, *Gold Bulletin* 41 (3) (2008) 235–241.
- [45] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catalysis Today* 36 (1) (1997) 153 – 166.
- [46] R. Skouta, C.-J. Li, Gold-catalyzed reactions of c–h bonds, *Tetrahedron* 64 (22) (2008) 4917–4938.
- [47] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, *Gold Bulletin* 37 (1-2) (2004) 72–124.
- [48] E. E. Stangland, K. B. Stavens, R. P. Andres, W. N. Delgass, Characterization of gold–titania catalysts via oxidation of propylene to propylene oxide, *Journal of Catalysis* 191 (2) (2000) 332–347.
- [49] J. J. Bravo-Suarez, K. K. Bando, J. Lu, M. Haruta, T. Fujitani, T. Oyama, Transient technique for identification of true reaction intermediates: Hydroperoxide species in propylene epoxidation on gold/titanosilicate catalysts by x-ray absorption fine structure spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (4) (2008) 1115–1123.
- [50] N. R. Shiju, V. V. Guliants, Recent developments in catalysis using nanostructured materials, *Applied Catalysis A: General* 356 (1) (2009) 1–17.

- [51] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, TiO₂ nanosized samples: A catalytic, tem, and ftr study of the effect of calcination temperature on the co oxidation, *Journal of catalysis* 202 (2) (2001) 256–267.
- [52] G. C. Bond, D. T. Thompson, Catalysis by gold, *Catalysis Reviews* 41 (3-4) (1999) 319–388.
- [53] R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B. Nieuwenhuys, Catalysis by gold nanoparticles, *Gold Bulletin* 35 (2) (2002) 39–45.
- [54] J. G. Heddle, Gold nanoparticle-biological molecule interactions and catalysis, *Catalysts* 3 (3) (2013) 683–708.
- [55] G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, Oxygen adsorption on Au clusters and a rough Au(111) surface: The role of surface flatness, electron confinement, excess electrons, and band gap, *The Journal of Chemical Physics* 118 (9) (2003) 4198–4205.
- [56] G. J. Hutchings, Catalysis: A golden future, *Gold Bulletin* 29 (4) (1996) 123–130.
- [57] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen, *Journal of Catalysis* 178 (2) (1998) 566–575.
- [58] C. Qi, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, Epoxidation of propylene over gold catalysts supported on non-porous silica, *Applied Catalysis A: General* 218 (1) (2001) 81–89.
- [59] C. Samanta, Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen: An overview of recent developments in the process, *Applied Catalysis A: General* 350 (2) (2008) 133–149.
- [60] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂-supported Au–Pd catalysts, *Journal of Catalysis* 236 (1) (2005) 69–79.
- [61] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose, *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (1) (2007) 653–660.
- [62] G. Lü, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, Gold nanoparticles in mesoporous materials showing catalytic selective oxidation cyclohexane using oxygen, *Applied Catalysis A: General* 280 (2) (2005) 175–180.
- [63] M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, U. Bentrup, D. Linke, A. Brückner, E. Ferguson, Bimetallic PdAu–KOAc/SiO₂ catalysts for vinyl acetate monomer (vam) synthesis: Insights into deactivation under industrial conditions, *Journal of Catalysis* 262 (2) (2009) 314–323.

- [64] R. Renneke, S. McIntosh, V. Arunajatesan, M. Cruz, B. Chen, T. Tacke, H. Lansink-Rotgerink, A. Geisselmann, R. Mayer, R. Hausmann, et al., Development of high performance catalysts for the production of vinyl acetate monomer, *Topics in catalysis* 38 (4) (2006) 279–287.
- [65] N. Patil, B. Uphade, D. McCulloh, S. Bhargava, V. Choudhary, Styrene epoxidation over gold supported on different transition metal oxides prepared by homogeneous deposition–precipitation, *Catalysis Communications* 5 (11) (2004) 681–685.
- [66] F. Zhang, J. Chen, P. Chen, Z. Sun, S. Xu, Pd nanoparticles supported on hydrotalcite-modified porous alumina spheres as selective hydrogenation catalyst, *AIChE Journal* 58 (6) (2012) 1853–1861.
- [67] P. Claus, Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts, *Applied Catalysis A: General* 291 (1) (2005) 222–229.
- [68] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, C. Satriano, A. Pistone, Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (1) (2003) 43–49.
- [69] D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova, Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for wgs reaction: Influence of the preparation method, *Applied Catalysis A: General* 333 (2) (2007) 153–160.
- [70] N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy, C. Louis, D. Ramaker, J. Miller, J. Van Bokhoven, Structure and oxidation state of gold on different supports under various co oxidation conditions, *Journal of Catalysis* 240 (2) (2006) 100–107.
- [71] S. S. Yazdani, R. Gonzalez, Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry, *Current opinion in biotechnology* 18 (3) (2007) 213–219.
- [72] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55–75.
- [73] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (7) (1994) 801–802.
- [74] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, State of the art in gold nanoparticle synthesis, *Coordination Chemistry Reviews* 257 (3–4) (2013) 638 – 665.
- [75] L. Prati, G. Martra, New gold catalysts for liquid phase oxidation, *Gold Bulletin* 32 (3) (1999) 96–101.

- [76] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation, *Catalysis Today* 61 (1–4) (2000) 165 – 172.
- [77] C. Baatz, U. PrüBe, Preparation of gold catalysts for glucose oxidation, *Catalysis Today* 122 (3-4) (2007) 325 – 329.
- [78] C. Baatz, U. PrüBe, Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness, *Journal of Catalysis* 249 (1) (2007) 34 – 40.
- [79] C. Baatz, N. Decker, U. PrüBe, New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method, *Journal of Catalysis* 258 (1) (2008) 165 – 169.
- [80] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (19) (1997) 3706–3712.
- [81] H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, Hierarchical organization and catalytic activity of high-surface-area mesoporous ceria microspheres prepared via hydrothermal routes, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (3) (2010) 838–846.
- [82] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) (1938) 309–319.
- [83] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. i. computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical society* 73 (1) (1951) 373–380.
- [84] N. Gregory, Elements of x-ray diffraction., *Journal of the American Chemical Society* 79 (7) (1957) 1773–1774.
- [85] I. Puigdomenech, Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms medusa, Tech. rep., Royal Institute of Technology (2002).
- [86] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route, *Journal of Catalysis* 178 (1) (1998) 299 – 308.
- [87] J. R. Luna, M. L. Di Bernardo, M. Y. Garcia, G. Yáñez, R. Mejias, A. Morales, L. Rodríguez, F. Ovalles, Uso de glucosa como agente reductor en la determinación semicuantitativa de paraquat en orina, *Revista de Toxicología en Línea* 13 (2007) 1807–1807.
- [88] B. Patil, S. Pawar, Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2) (2011) 414 – 420.

- [89] A. Tok, F. Boey, Z. Dong, X. Sun, Hydrothermal synthesis of ceo₂ nano-particles, Journal of Materials Processing Technology 190 (1–3) (2007) 217 – 222.
- [90] T. Settu, Characterisation of MgO – ZrO₂ precursor powders prepared by in-situ peptisation of coprecipitated oxalate gel, Ceramics International 26 (5) (2000) 517 – 521.
- [91] J. P. Marković, S. K. Milonjić, Synthesis of zirconia colloidal dispersions by forced hydrolysis, Journal of the Serbian Chemical Society, 2006 71(6):613-619 71 (6) (2006) 316 – 628.
- [92] Y. Chang, X. bin Li, Preparation of ZrO₂ spherical nanometer powders by emulsion processing route, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16, Supplement 1 (0) (2006) 332 – 336.
- [93] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, Powder synthesis of nanocrystalline ZrO₂ – 8% Y₂O₃ via a polymerization route, Materials Research Bulletin 36 (12) (2001) 2083 – 2101.